

# Härtungskinetik von zwei-komponenten Methacrylat-harzen mit Inhibitoren: Reaktionsverfolgung und Simulation

Curing kinetics of two component methacrylate resins  
with inhibitors: Reaction monitoring and simulation

vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

zur Erlangung des Grades  
Doktor Ingenieurs  
(Dr. Ing.)

**Dissertation**  
**von Dominik Tenzer, M.Sc.**

Erstgutachter: Prof. Dr. M. Rehahn  
Zweitgutachter: Priv.-Doz. Dr. I. Alig

Darmstadt 2018

---


**Tag der Einreichung:** 16. März 2018

**Tag der mündlichen Prüfung:** 28. Mai 2018

Tenzer, Dominik: Härtungskinetik von zweikomponenten Methacrylatharzen mit Inhibitoren:  
Reaktionsverfolgung und Simulation  
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,  
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-74618  
Tag der mündlichen Prüfung: 28.05.2018  
Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International  
<https://creativecommons.org/licenses/>





---

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn und Herrn PD Dr. Ingo Alig in der Zeit von Januar 2014 bis Oktober 2017 am Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit (LBF) durchgeführt.

---

## Danksagung

---

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn und Herrn PD Dr. Ingo Alig für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit sowie die interessante Themenstellung und Betreuung.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Dirk Lellinger für die Hilfe bei physikalischen Fragestellungen und die zahlreichen Diskussionen bedanken. Die permanente Unterstützung für meine Simulationen, Berechnungen mit der Software Altaxo und weitere Softwarelösungen für Messmethoden haben maßgeblich zu meiner Arbeit beigetragen.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Harald Oehler für tolle Diskussionen, ob fachlich oder privat, bedanken.

Ein großer Dank geht auch an Birgit Ziebner und Wolfgang Böhm für die stetige Unterstützung und Aufmunterung im Labor.

Weiterer Dank geht an meine ehemaligen Kollegen Maike Bargmann, Konrad Hilarius, Matthias Grönewald und Evgeny Kurmakaev für die tolle Zeit insbesondere zu Beginn meiner Arbeit am Fraunhofer LBF.

Auch bei allen Kolleginnen und Kollegen am Fraunhofer LBF möchte ich mich für die Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Insbesondere bedanke ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen des Bereichs Kunststoffe am Fraunhofer LBF für die tolle Zeit und Unterstützung sowohl am Institut als auch bei weiteren Unternehmungen.

Außerdem danke ich allen Studentinnen und Studenten aus der Gruppe Morphologie und Dynamik, die mich während meiner Zeit am Fraunhofer LBF unterstützt und auch bei privaten Unternehmungen immer für viel Heiterkeit gesorgt haben.

Zuletzt möchte ich mich ganz besonders bei meiner Familie für die permanente Unterstützung, das Ertragen meiner Launen und der Motivation während meines gesamten Studiums bedanken.



---

## Inhaltsverzeichnis

---

Danksagung	iv
Inhaltsverzeichnis	i
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Reaktionsharze	3
2.1.1. Allgemein	3
2.1.2. Methacrylatharze	4
2.1.3. Initiator	6
2.1.4. Inhibierung	7
2.2. Reaktionskinetik	9
2.3. Physikalische Eigenschaften von Harzsystemen	13
2.3.1. Viskoelastisches Verhalten von Polymeren	13
2.3.2. Mechanische Eigenschaften von Polymeren	15
2.3.3. (Di-)elektrische Eigenschaften	19
2.3.4. Umsatzabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften	24
3. Experimentelle Vorgehensweise	26
3.1. Harzsystem	26
3.2. Probenvorbereitung	28
3.3. Messgeräte, Versuchsdurchführung und Auswertung	30
3.3.1. Bestimmung des Endumsatzes mit Infrarotspektroskopie	31
3.3.2. Überprüfung der thermischen Stabilität	32
3.3.3. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	34
3.3.4. Gelpermeationschromatographie	40
3.3.5. Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)	41
3.3.6. Dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS)	44
3.3.7. Ultraschallmessungen kombiniert mit Nahinfrarotspektroskopie	47
3.3.8. Quantifizierung der Sauerstoffinhibierung	55

4.	Ergebnisse und Diskussion	57
4.1.	Materialeigenschaften des Harzsystems	57
4.1.1.	Charakterisierung mit dynamisch mechanischer Analyse (DMA)	57
4.1.2.	Charakterisierung mit der dielektrischen Relaxationsspektroskopie (DRS)	60
4.2.	Materialeigenschaften der ausgehärteten Systeme	64
4.2.1.	Einfluss der Harzzusammensetzung auf die Eigenschaften	64
4.2.2.	Einfluss der Inhibitorkonzentration auf die mechanischen Eigenschaften	71
4.2.3.	Einfluss von Füllstoffen auf die mechanischen Eigenschaften	76
4.2.4.	(Di-)elektrische Eigenschaften einer gehärteten Zusammensetzung	78
4.3.	Einfluss verschiedener Reaktionsmischungen auf den Umsatzverlauf	82
4.3.1.	Einfluss der Harzzusammensetzung auf den Umsatzverlauf	82
4.3.2.	Einfluss der Inhibitorkonzentration auf den Umsatzverlauf	84
4.3.3.	Betrachtung der Induktionszeit in Abhängigkeit der effektiven Inhibitorkonzentration	86
4.3.4.	Einfluss der Füllstoffe auf den Umsatzverlauf	89
4.4.	Modellierung der Reaktionskinetik	94
4.4.1.	Mechanistische Modelle	94
4.4.2.	Empirisches Modell	106
4.5.	Sauerstoffinhibierung	117
4.6.	Einfluss der Reaktionsmischungen auf die zeitabhängigen physikalischen Eigenschaften	124
4.6.1.	Einfluss der Harzzusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften während der Härtung	124
4.6.2.	Einfluss der Inhibitorkonzentration auf die mechanischen Eigenschaften während der Härtung	127
4.6.3.	Einfluss der Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften während der Härtung	130
4.6.4.	Modellierung der mechanischen Eigenschaften	134
4.6.5.	Elektrische bzw. Dielektrische Eigenschaften	140
5.	Zusammenfassung	147

---

6.	Anhang	150
6.1.	Verwendete Chemikalien und Stoffe	150
6.2.	Reaktionsmischungen und Konzentrationen	150
6.3.	Endumsatz der Proben aus ATR-Messungen	153
6.4.	Messkurven zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur	154
6.5.	Kurvenanpassungen an Messdaten	157
6.6.	Ergänzende Messkurven	171
6.7.	Ergänzende Abbildungen zur Simulation der Reaktionskinetik	178
6.8.	Ergänzende Abbildungen aus Ultraschall-Messungen	180
6.9.	Tabellen	183
7.	Literatur	186
	Abkürzungsverzeichnis	I
	Formelsymbole und Konstanten	II

---

## 1. Einleitung

---

Anders als Thermoplaste bilden Elastomere und Duromere ein dreidimensionales Netzwerk aus. Die Duromere sind hochvernetzte Polymere, wohingegen die Elastomere nur schwach vernetzt sind. Typischerweise sind Duromere bei Raumtemperatur glasartig eingefroren. Sie sind nicht kristallin, schmelzen nicht und sind bis zu ihrer Zersetzungstemperatur formstabil. Aufgrund ihrer chemischen Struktur sind Duromere zumeist Chemikalien- und Wärmeformbeständig und weisen eine hohe mechanische Festigkeit auf. Anders als Thermoplaste, die oberhalb der Glasübergangstemperatur in die Schmelze übergehen, können sie für eine Verarbeitung nicht aufgeschmolzen werden. Daher findet die Vernetzung erst während der Verarbeitung (z.B. am Einsatzort auf dem Bau) statt. Hierbei werden die Duromere aus Reaktivharzmischungen, bestehend aus den Ausgangsmonomeren oder -oligomeren, durch Polymerisationsreaktionen gebildet.<sup>[1-3]</sup>

Die Anwendungen von Reaktivharzen sind äußerst vielfältig und reichen von der Baustelle bis in die Medizin. Hierbei werden Polyesterharze, Epoxidharze, Polyurethanharze und Acrylate verwendet. Reaktivharze auf Methacrylat- oder Acrylatbasis sind beispielsweise im Baugewerbe als Fußbodenbeschichtung oder „chemische Verankerung“ zu finden. In der Medizin werden sie als Zahnfüllungen, Zahnaufbaumaterial oder in der Primärendoprothetik als Knochenzement eingesetzt.<sup>[4-5]</sup>

Je nach Anforderung werden (Meth-)Acrylate als Ein- oder Zweikomponentensysteme verwendet. Bei Einkomponentensystemen wird die Polymerisationsreaktion z.B. durch Wärme oder Strahlung initiiert. Bei Zweikomponentensystemen (2K-Systemen) lässt sich durch Anpassung der Rezeptur ein sehr großer Verarbeitungstemperaturbereich abdecken. So sind auch Härtungen bei unter -20 °C möglich. Dies ist bei Bauanwendungen ein entscheidender Vorteil der Zweikomponenten-Acrylatharze im Vergleich zu den anderen Reaktivharzen.<sup>[1, 5]</sup> Allerdings sind limitierende Faktoren, wie z.B. der enge Temperatur- und Zeitbereich in der Verarbeitung, für die Anwendungen schon in der Entwicklung zu berücksichtigen. Ein 2K-Acrylatharz, welches für sehr niedrige Temperaturen ausgelegt ist, besitzt bei höheren Temperaturen keine ausreichende Verarbeitungszeit mehr. Auch die Inhibierung durch Luftsauerstoff spielt eine große Rolle, da (Meth-)Acrylate weitestgehend über mechanische Adhäsion eine Verbindung zur Fügestelle besitzen. Eine unvollständig gehärtete Oberfläche führt zu einem enormen Sicherheitsrisiko.

---

Die Rezepturen unterscheiden sich nicht nur durch die verwendeten (Meth-)Acrylate, sondern vor allem die Additive und Füllstoffe sind von großer Bedeutung für die Anwendung. Diese sind ein wichtiger Aspekt für die anwendungsspezifische Entwicklung von Reaktionsharzen. Mit ihnen können unter anderem die mechanische Festigkeit und die Chemikalienbeständigkeit gezielt angepasst werden.

Die Kenntnis über den Reaktionsumsatz und mechanische Festigkeit sind für die Entwicklung und Anwendung solcher Systeme von großer Bedeutung. Auch ein Verständnis über die ablaufenden Prozesse kann die Entwicklung von Reaktivharzen positiv beeinflussen.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, das Zusammenspiel von chemischer Struktur, Reaktionskinetik und resultierenden physikalischen Eigenschaften für thermisch härtende Zweikomponenten Methacrylatharze besser zu verstehen. Hierzu wurde die Arbeit in drei wesentliche Teilbereiche gegliedert: Der erste Teil bezieht sich auf die Modellharzmischung mit verschiedenen Konzentrationen. Im zweiten Teil werden Methoden zur Charakterisierung und zur zeitlichen Verfolgung während der Härtung betrachtet. Schließlich wird im dritten Teil anhand Simulationen mit verschiedenen Modellen für die Reaktionskinetik und physikalischen Eigenschaften ein besseres Verständnis dargelegt. Dabei soll das Modellharz die wesentlichen Anforderungen eines Reaktionsharzes für Bauanwendungen, wie z.B. für Verankerungen, erfüllen. Für die Charakterisierung werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Reaktionsharzes im nicht gehärteten und gehärteten Zustand betrachtet. Zusätzlich werden Methoden entwickelt, um die Änderungen während der Härtungsphase zu beobachten. Dabei liegt der Fokus nicht ausschließlich auf dem Reaktionsumsatz. Vor allem die physikalischen Änderungen, wie der mechanische Modul und die Dielektrizitätszahl, sollen zeitabhängig während der Härtung verfolgt werden. Durch gezielte Veränderungen an der Modellrezeptur sollen schließlich experimentelle Daten für die Modellierung erhalten werden. Für die Modellierung des Umsatzes werden mechanistische und empirische Ansätze verwendet und verglichen. Dabei wird auch die Problematik der Sauerstoffinhibierung berücksichtigt. Zusätzlich wird angestrebt, eine Korrelation zwischen Rezeptur und Sauerstoffinhibierung zu beschreiben. Ausgehend von der Umsatzmodellierung sollen schließlich die physikalischen Größen umsatz- und zeitabhängig simuliert werden.

---

## 2. Grundlagen

---

### 2.1. Reaktionsharze

Als Reaktionsharze werden flüssige oder verflüssigbare Harze, welche sich mit einem Reaktionsmittel (Härter, Beschleuniger, UV-Licht, u.a.) ohne Abspaltung flüchtiger Komponenten durch Polyaddition oder Polymerisation härten lassen, bezeichnet.<sup>[1]</sup> Eine Abspaltung von flüchtigen Komponenten, wie bei der Polykondensation, ist unerwünscht. Hierdurch kann es in der Anwendung zum Versagen der Klebschicht kommen, wenn durch unzureichende Abführung der flüchtigen Komponente ein kohäsives (z.B. durch innere Weichmachung) oder adhäsives Versagen eintritt.<sup>[6-7]</sup>

Als Reaktionsharzmasse wird eine verarbeitungsfertige Mischung eines Reaktionsharzes bezeichnet. Diese enthält neben den erforderlichen Reaktionskomponenten (Harz, Härter, Beschleuniger) je nach Anwendung Hilfsstoffe, Füllstoffe und Lösungsmittel.<sup>[1]</sup> Die Art und Menge der Füllstoffe ist anwendungsspezifisch. Mit diesen können Eigenschaften wie Verschleißwiderstand, Schwindmaß, Temperaturdehnung u.a. modifiziert werden. Zusätzlich werden sie eingesetzt, um die Kosten der Reaktionsharzmassen zu reduzieren. Füllstoffe neigen dazu, in der Reaktionsharzmischung zu sedimentieren. Deshalb werden häufig Thixotropiermittel beigemischt. Zusätzlich kann mit diesen das Fließverhalten anwendungsspezifisch gestaltet werden.<sup>[1]</sup>

#### 2.1.1. Allgemein

Grundsätzlich lassen sich Reaktionsharze in Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze einteilen.

Bei der Polykondensation entsteht die Verknüpfung zwischen den Molekülen durch eine Kondensationsreaktion. Dies geschieht unter Abspaltung einer flüchtigen Komponente (typischerweise Wasser, Säure oder Alkohol). Hierdurch sind die Anwendungen von Polykondensaten als Reaktionsharze limitiert. Die typischen Vertreter sind hier Phenol-Formaldehydharze, Kresol-/Resorzin-Formaldehydharze, Harnstoff-Formaldehydharze und Melamin-Formaldehydharze. Auch Silikone gehören zu den Polykondensationsharzen. Bei den Polyadditionsharzen werden die Verknüpfungen über Additionsreaktionen gebildet. Hierzu zählen die Epoxidharze, die Polyurethanharze und die Polycyanurate.<sup>[1-2, 8]</sup>

---

Bei den Polymerisationsharzen wird durch Aufbrechen einer C=C-Doppelbindung eine Verknüpfung erreicht. Hierfür wird in der Regel ein Initiator benötigt. Dieser kann durch Strahlung oder thermische Anregung aktiviert werden. Typische Vertreter der Polymerisationsharze sind die ungesättigten Polyesterharze und die Acrylate und Methacrylate (MA). Bei den ungesättigten Polyesterharzen liegen, wie der Name schon sagt, ungesättigte Polyesterketten als Präpolymere vor. Diese werden üblicherweise über eine Veresterung (Polykondensation) aus Diolen und Dicarbonsäuren hergestellt. Bei der Härtung werden sie durch Monomere wie z.B. Styrol durch Polymerisation räumlich vernetzt.

### 2.1.2. Methacrylatharze

Die Ausgangsmonomere bzw. -oligomere von (Meth-)Acrylharzen sind Methacrylate bzw. Acrylate. Das bekannteste Polymer, basierend auf Methylmethacrylat (MMA), ist das thermoplastische Polymethylmethacrylat (PMMA). Durch seine hohe Härte und Festigkeit sowie der guten Witterungsbeständigkeit in Kombination mit der einfachen Verarbeitbarkeit ist es oft als Acrylglas wiederzufinden. In medizinischen Anwendungen (z.B. Zahntechnik oder Knochenzement) kommt häufig ein auf MMA basierendes MA-Harz zum Einsatz. Typischerweise wird hier eine Mischung aus PMMA-Pulver und MMA-Monomer verwendet.<sup>[9]</sup> Für viele Anwendungen liefert ein auf MMA/PMMA basierendes Polymerisationsharz jedoch zu spröde Materialien, weshalb häufig andere Monomere oder Oligomere eingesetzt werden. Die Eigenschaften des gehärteten Harzes hängen stark von den eingesetzten Monomeren bzw. Oligomeren ab. Monofunktionelle Monomere (wie z.B. MMA) oder kurzkettige, lineare monofunktionelle Oligomere polymerisieren zu thermoplastischen Polymeren. Soll der erhaltene Werkstoff ein vernetztes Duomer werden, müssen bi- oder mehrfunktionelle Monomere bzw. Oligomere verwendet werden. Dabei kommen häufig Kombinationen aus hochviskosen Oligomeren und niedermolekularen Reaktivverdünnern zum Einsatz. Dies ermöglicht eine gute Einstellung der Viskosität des Reaktionsharzes.<sup>[1-2, 8, 10]</sup>

Die Härtungsreaktion der MA-Harze basiert auf einer radikalischen Polymerisation. Hier findet die Kettenbildung und Vernetzung gleichzeitig während der Polymerisation statt (Abbildung 2-1). Dabei wachsen zunächst die Polymerketten, und durch die mehrfunktionellen Ausgangsstoffe kommt es zu Verzweigungen. Durch die auftretenden Verzweigungen wird nach der Härtung ein vernetztes Material erhalten.

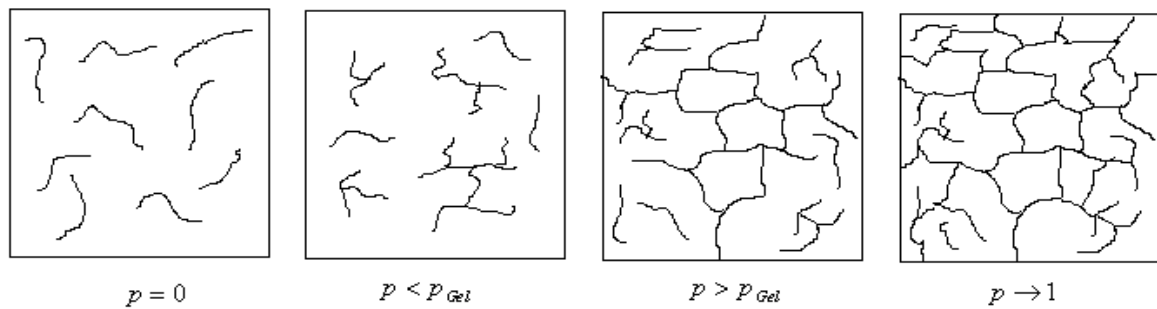


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Härtung eines MA-Harzes. Zunächst entstehen kurze, verzweigte Ketten. Später kommt es zur Vergelung und schließlich zu einer räumlichen Vernetzung.<sup>[11]</sup>

Die radikalische Polymerisation gehört zur Klasse der Kettenreaktionen. Der Ablauf der Reaktion lässt sich in Initiierungsschritt (Kettenstart), Wachstumsreaktion (Kettenfortpflanzung) und Abbruchreaktion (Kettenabbruch) unterteilen. Bei der Initiierung werden Radikale erzeugt (Gleichung 1).



Diese können mit dem Monomer reagieren und starten die Kettenreaktion. Die aktiven Ketten „wachsen“ mit jedem angelagerten Monomer (Gleichung 2).



Gestoppt wird die Kettenreaktion durch Abbruchreaktionen bzw. wenn das Monomer aufgebraucht ist (Gleichung 3).





### 2.1.3. Initiator

Die Auswahl des Initiators für die radikalische Polymerisation richtet sich nach der Anwendung. Für Einkomponentensysteme gibt es Initiatoren, die sich aufgrund ihrer Struktur bei Wärmezufuhr in Radikale zersetzen. Hierzu zählen z.B. Benzoylperoxid und 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril. Die Polymerisation wird durch den thermisch aktivierten Zerfall des Initiators gestartet. Andere Initiatoren zerfallen unter Strahlung (z.B. UV-Strahlung) in Radikale. UV-Initiatoren werden überwiegend für Beschichtungen oder dünnere Schichten z.B. in der Dentaltechnik verwendet.

Für die Härtung bei Raumtemperatur oder niedrigeren Temperaturen (Kalthärtung) werden Zweikomponentensysteme eingesetzt, die beim Vermischen durch eine Reaktion Radikale freisetzen (Redox-Initiatoren). Üblich sind hier vor allem Systeme mit Benzoylperoxid (BPO) in Kombination mit einem tertiären Amin, wie z.B. N,N-Dimethyl-*p*-toluidin (DMT) oder N,N-Dimethylanilin. In Abbildung 2-2 ist schematisch der Reaktionsmechanismus der Reaktion zwischen BPO und DMT dargestellt. <sup>[12]</sup>

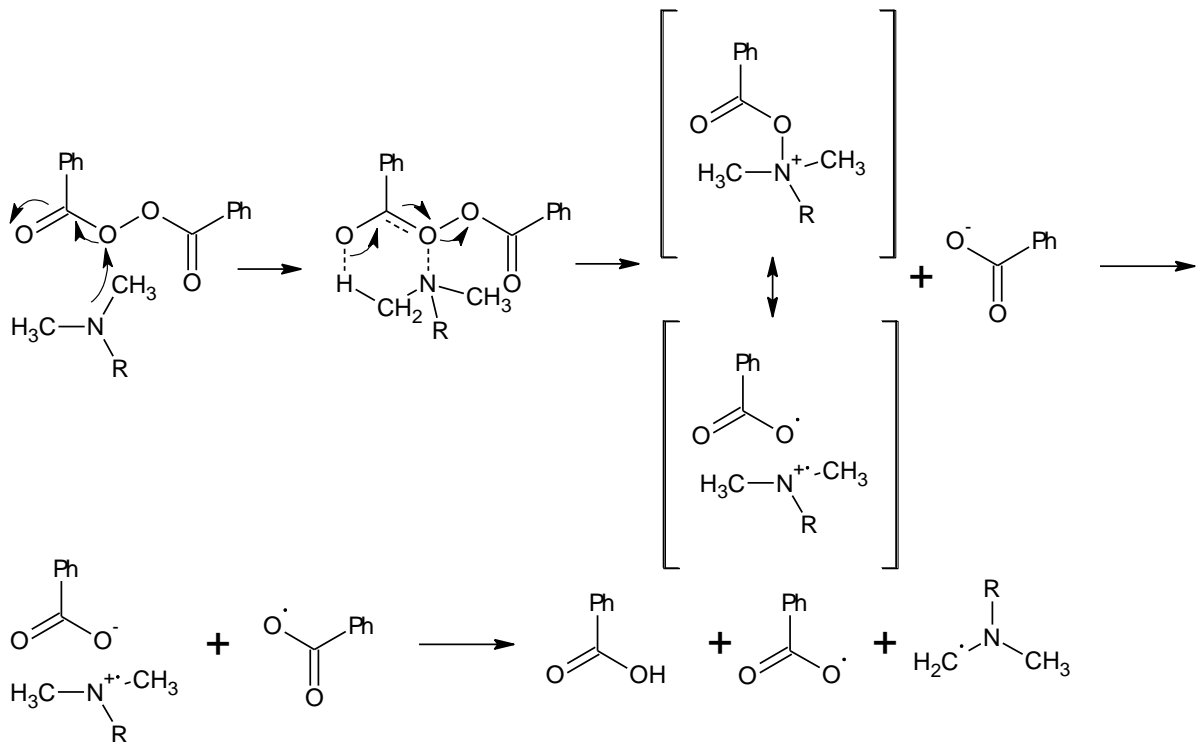


Abbildung 2-2: Reaktionsmechanismus der Initiierung von BPO mit DMT. <sup>[12]</sup>

Über die Auswahl des Amins wird auch die Initiierungsgeschwindigkeit bestimmt. Generell eignen sich Derivate des Anilins für die Redox-Initiierung. Dabei spielt sowohl der Rest R<sup>1</sup> als auch der Rest R<sup>2</sup> eine Rolle für die Geschwindigkeit der Initiierung (siehe Abbildung 2-3). Frühere Untersuchungen ergaben, dass elektronengebende Substituenten an der R<sup>2</sup> Stelle die Reaktivität erhöhen und elektronenziehende Substituenten die Reaktivität mindern.<sup>[13-14]</sup> Auch durch die Substituenten an der R<sup>1</sup> Stelle wird die Reaktivität beeinflusst. In der Literatur wird beschrieben, dass mit Methylgruppen (DMT) die höchste Reaktivität erzielt wird. Mit zunehmender Länge der Substituenten nimmt die Reaktivität ab.<sup>[15-16]</sup>

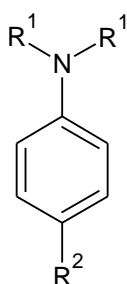


Abbildung 2-3: Allgemeine Darstellung der Amine, die für die kalte Initiierung mit BPO verwendet werden können. Das einfachste Molekül ist hier Anilin (R<sup>1</sup>=H und R<sup>2</sup>=H).

#### 2.1.4. Inhibierung

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei den 2K-MA-Harzen ist die Induktionszeit (oft auch als Inhibitionszeit oder „Topfzeit“ bezeichnet). Zwar kann über das verwendete Initiatorsystem die Bildungsgeschwindigkeit der Radikale gesteuert werden, allerdings verhindert die schnell stattfindende Wachstumsreaktion direkt im Anschluss ausreichend lange Induktionszeiten. Durch die Zugabe eines Inhibitors werden die anfänglich gebildeten Radikale abgefangen und die Wachstumsreaktion so zusätzlich verzögert. Generell gibt es verschiedene Klassen von Substanzen, welche eine Inhibierung der Reaktion ermöglichen. Dazu zählen die phenolischen Inhibitoren und die N-Oxyl Inhibitoren. Phenolische Inhibitoren (ArOH) wie z.B. Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) oder Butylhydroxytoluol werden häufig auch zur Erhöhung der Lagerstabilität für Monomere oder Reaktionsharze verwendet.<sup>[3]</sup>

In Abbildung 2-4 ist beispielhaft die Funktionsweise dieser Inhibitoren gezeigt. Sauerstoff wirkt bei der radikalischen Polymerisation ebenfalls als Inhibitor (Gleichung 4a).<sup>[17]</sup> Ein wichtiger Aspekt ist, dass die phenolischen Inhibitoren in Verbindung mit Sauerstoff (z.B. aus der Luft) eine bessere Wirkung in Bezug auf ihre Inhibierung zeigen. Dies ist besonders beim

Einsatz zur Lagerstabilität von Bedeutung. Das durch den Sauerstoff entstandene Peroxylradikal ( $ROO^\cdot$ ) kann mit dem  $ArOH$  reagieren (Gleichung 4b).

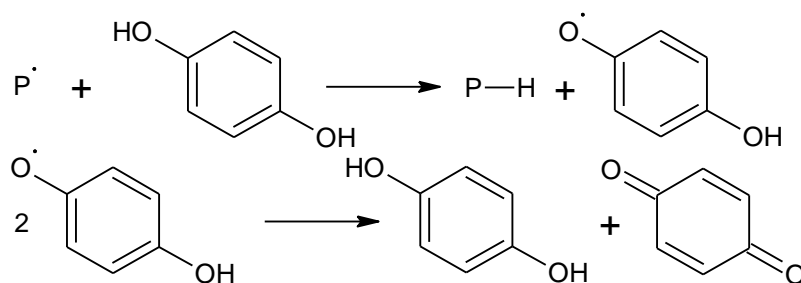
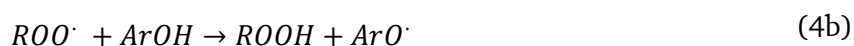
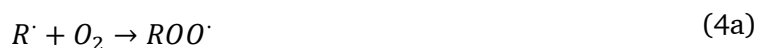


Abbildung 2-4: Exemplarische Darstellung der Inhibierung anhand von Hydrochinon



Deutlich effektiver sind die N-Oxyl Inhibitoren (allgemeine Struktur der TEMPO-Derivate in Abbildung 2-5). Diese sind stabilisierte Radikale, welche die Wachstumsreaktion nicht initiieren. Sind jedoch andere, reaktive Radikale im Reaktionsgemisch anwesend, fungieren die N-Oxyl Inhibitoren als Radikalfänger. Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu den phenolischen Inhibitoren um 3 bis 5 Größenordnungen schneller.<sup>[18-20]</sup> Allerdings zeigen die N-Oxyl Inhibitoren keine Reaktion mit Peroxylradikalen. Dafür können sie mit BPO reagieren und dürfen deshalb im 2K-Reaktionssystem nicht zusammen mit diesem in einer Komponente enthalten sein.<sup>[21]</sup>

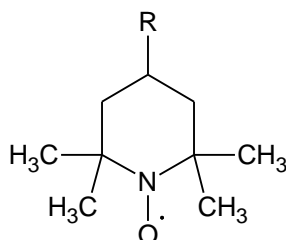


Abbildung 2-5: Strukturformel der TEMPO-Derivate ( $R=H$ , TEMPO).

## 2.2. Reaktionskinetik

Allgemein lässt sich die Reaktionskinetik einer radikalischen Polymerisation mit folgenden Gleichungen beschreiben. Dabei wird angenommen, dass die Wachstumskonstante  $k_p$  unabhängig vom Reaktionsfortschritt ist und die Reaktionen in den Gleichungen 1 bis 3 als Elementarreaktionen angesehen werden können. Das Monomer wird vorrangig über die Wachstumsreaktion verbraucht (siehe Gleichung 2). Daraus ergibt sich, dass die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  $v_{Br}$  der Polymerisation gleich der Wachstumsgeschwindigkeit ist (Gleichung 5).

$$v_{Br} \approx \frac{dc(M)}{dt} = k_p \cdot c(P^\cdot) \cdot c(M) \quad (5)$$

Außerdem kann das Bodensteinsche Stationaritätsprinzip angenommen werden, da die Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  der Radikalbildung deutlich kleiner ist als die Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion  $k_t$ . Damit ist die Konzentration der Radikale näherungsweise konstant und es gilt Gleichung 6. Dabei steht  $f$  für die Ausbeute an Radikalen aus dem Initiierungsschritt, die tatsächlich zur Polymerisation führt.<sup>[3, 22]</sup>

$$\begin{aligned} \frac{dc(P^\cdot)}{dt} = 0 &= 2f \cdot k_d \cdot c(I) - 2k_t \cdot c(P^\cdot)^2 \\ c(P^\cdot) &= \left( \frac{f \cdot k_d \cdot c(I)}{k_t} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (6)$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation ergibt sich Gleichung 7.

$$v_{Br} \approx k_p \cdot c(M) \cdot \left( \frac{f \cdot k_d \cdot c(I)}{k_t} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Häufig wird ein einfaches empirisches Modell zur Beschreibung der Reaktionskinetik für 2K-Systeme verwendet. Das Modell ist auf Horie et al.<sup>[23]</sup> zurückzuführen und wurde von Kamal und Sourour<sup>[24-25]</sup> verallgemeinert (Gleichung 8). Dieses Modell findet vor allem für Epoxidharze Verwendung, wird aber auch bei anderen selbstbeschleunigenden Reaktionssystemen eingesetzt. Bei hohen Umsätzen steigt die Viskosität des Reaktionsharzes stark an, und die Transportvorgänge werden umsatzabhängig. In diesem diffusionskontrollierten Bereich der Reaktion muss Gleichung 8 erweitert werden. Eine einfache Möglichkeit ist die Einführung eines Diffusionsfaktors  $f_{diff}$  in Gleichung 9.

$$\frac{dU}{dt} = (k_1 + k_2 U^m)(1 - U)^n \quad (8)$$

$$\frac{dU}{dt} = f_{Diff} \cdot (k_1 + k_2 U^m)(1 - U)^n \quad f_{Diff} = \frac{1}{1 + \exp(C \cdot (U - U_{end}))} \quad (9)$$

Mit dem Parameter  $U_{end}$  wird ein kritischer Umsatz festgelegt, ab dem die Reaktion in den diffusionskontrollierten Bereich läuft. Der Parameter  $C$  legt fest, wie schnell diese Kontrolle greift. Für Verbundmörtelsysteme (überwiegend auf Epoxidbasis) kann die Kinetik in dieser Form sehr gut beschrieben werden.<sup>[26-29]</sup>

Tabelle 2-1: Auflistung aller Reaktionen, die bei der Reaktion des 2K-Methacrylatharzes auftreten können. A=Aminbeschleuniger, I=Initiator, D=unreaktive Produkte, M=Monomer, P=wachsende Kette und Z=Inhibitor.

Initiierung	$A + I \xrightarrow{k_d} A^\cdot + I^\cdot + D$ $I^\cdot + M \xrightarrow{k_i} P_1^\cdot$ $A^\cdot + M \xrightarrow{k_i} P_1^\cdot$	
Wachstum	$P_n^\cdot + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^\cdot$	
Abbruch	$P_n^\cdot + P_m^\cdot \xrightarrow{k_t} D_{n+m} \mid D_n + D_m$	Rekombination   Disproportionierung
Inhibierung	$P^\cdot + Z \xrightarrow{k_z} D$	
Sonstige	$P_n^\cdot \xrightarrow{k_b} P_{n,b}^\cdot$	Blockiertes Radikal
	$I^\cdot + P_n^\cdot \xrightarrow{k_{tp}} D_n$	Primärer Abbruch
	$A^\cdot + P_n^\cdot \xrightarrow{k_{tp}} D_n$	Primärer Abbruch
	$A + P_n^\cdot \xrightarrow{k_{fA}} D_n + A^\cdot$	Kettenübertagung
	$I^\cdot + I \xrightarrow{k_I} I^\cdot + D$	Nebenreaktion von BPO

Zusätzlich soll in dieser Arbeit ein Modell aus einer mechanistischen Kinetik abgeleitet werden. Hierfür sind die Betrachtung der exakten Reaktionsschritte und deren Stoffbilanzen notwendig. In der Literatur gibt es Arbeiten für 2K-Methacrylatsysteme, die ebenfalls auf der Initiierung von BPO mit einem tertiären Amin basieren und die Diffusionslimitierung in der

Substanzpolymerisation berücksichtigen.<sup>[30-33]</sup> In Tabelle 2-1 sind alle bekannten Reaktionen aufgeführt, welche bei der Reaktion ablaufen. In Gleichung 10a bis 10h sind die zugehörigen Bilanzgleichungen für die jeweiligen Stoffe aufgeführt. Dabei werden die Einzelschritte näherungsweise als Elementarreaktionen betrachtet.

$$\frac{dc(A)}{dt} = -k_d \cdot c(A) \cdot c(I) - k_{fA} \cdot c(P') \cdot c(A) \quad (10a)$$

$$\frac{dc(I)}{dt} = -k_d \cdot c(A) \cdot c(I) - k_i \cdot c(I') \cdot c(I) \quad (10b)$$

$$\frac{dc(A')}{dt} = f \cdot k_d c(A)c(I) + k_{fA} c(P')c(A) - k_i c(A')c(M) - k_{tp} c(A')c(P') - k_z c(A')c(Z) \quad (10c)$$

$$\frac{dc(I')}{dt} = f \cdot k_d c(A)c(I) - k_i c(I')c(M) - k_{tp} c(I')c(P') - k_z c(I')c(Z) \quad (10d)$$

$$\frac{dc(M)}{dt} = -k_p c(P')c(M) - (c(I') + c(A'))k_i c(M) \quad (10e)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc(P')}{dt} = & (c(I') + c(A'))k_i c(M) - 2k_t c(P')^2 - k_b c(P') - k_{fA} c(P')c(A) \\ & - k_{tp} (c(I') + c(A'))c(P') - k_z c(Z)c(P') \end{aligned} \quad (10f)$$

$$\frac{dc(P_b)}{dt} = k_b c(P') \quad (10g)$$

$$\frac{dc(Z)}{dt} = -k_z c(Z)(c(I') + c(A') + c(P')) \quad (10h)$$

Allgemein sind alle Geschwindigkeitskonstanten  $k$  in Gleichung 10a bis 10h abhängig von der Beweglichkeit der jeweiligen Moleküle. Für die Beschreibung der Abhängigkeit einer Geschwindigkeitskonstanten von der Diffusion kann Gleichung 11 verwendet werden (Stoßtheorie).<sup>[22]</sup>

$$k = 4\pi \cdot r \cdot D \cdot N_A \quad (11)$$

Hier steht  $r$  für den Abstand der Reaktanten und  $D$  für die Summe der Diffusionskoeffizienten der beiden Reaktanten in der Lösung. Bei der Polymerisation verändern sich die Diffusionskoeffizienten und sind damit abhängig vom Reaktionsfortschritt. Für die Änderung der Diffusionskoeffizienten kann auf die Arbeiten von Achilias und Kiparissides<sup>[33]</sup> und Zhu et al.<sup>[34]</sup> zurückgegriffen werden. Der freie Volumenanteil des Reaktionsgemisches  $V_f$  kann aus dem Volumenanteil an Polymer  $\varphi_P$  aus dem freien Volumenanteil von Monomer  $V_{f,M}$  und

Polymer  $V_{f,P}$  (Gleichung 12) berechnet werden. Die Änderung der Diffusionskoeffizienten kann dann aus dem freien Volumenanteil des Reaktionsgemisches  $V_f$  und einem Faktor  $\gamma$  berechnet werden (Gleichung 13). Für die Berechnung der diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten der Wachstums- und Abbruchreaktion kann schließlich Gleichung 14 verwendet werden.<sup>[30, 35-36]</sup>

$$V_f = V_{f,M}(1 - \varphi_P) + V_{f,P}\varphi_P \quad (12)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\gamma}{V_f}\right) \quad (13)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_0} + \frac{1}{4\pi N_A r D} \quad (14)$$

Bei der Abbruchreaktion kann es in der Spätphase der Reaktion zu einer Immobilisierung von Radikalen der aktiven Polymerkette im Polymernetzwerk kommen. Diese sind unbeweglich und daher nicht in der Lage, Abbruchreaktionen mit anderen aktiven Kettenenden einzugehen. Die kleineren Monomere können noch durch das Polymernetzwerk diffundieren und mit den immobilisierten Radikalen reagieren. Auch Doppelbindungen in der unmittelbaren Umgebung sind noch in der Lage, mit den immobilisierten Radikalen zu reagieren. Um dies zu berücksichtigen, wird für die Diffusionskontrolle der Abbruchreaktion Gleichung 15 statt Gleichung 13 verwendet.<sup>[30, 36-38]</sup> Dabei steht  $\alpha$  für die Wurzel des quadratischen mittleren Kettenend-zu-end Abstand der Polymerkette.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\gamma}{V_f}\right) + \frac{2}{3}\alpha^2 k_p \cdot c(M) \quad (15)$$

$$\frac{\partial c(O_2)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D - k \cdot c(P_n) \cdot c(O_2) \quad (16)$$

Sauerstoff, welcher in die Probe diffundieren kann, wirkt als Inhibitor. Für die Betrachtung der dadurch resultierenden, nicht gehärteten Oberfläche eines MA-Harzes kann eine partielle Differentialgleichung verwendet werden (Gleichung 16). Hier wird das Nachdiffundieren von Sauerstoff aus der Atmosphäre in die Probe eindimensional widerspiegelt.<sup>[39-40]</sup> Damit lässt sich die Schichtdicke  $x$  der nicht gehärteten Oberfläche beschreiben.

## 2.3. Physikalische Eigenschaften von Harzsystemen

In folgendem Abschnitt werden die (di-)elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Polymeren erläutert. Diese können für Harzsysteme und Polymere mit der Viskoelastizität beschrieben werden.

### 2.3.1. Viskoelastisches Verhalten von Polymeren

Polymere verhalten sich unter mechanischer Beanspruchung anders als elastische Festkörper. Ihr Verhalten liegt zwischen dem eines elastischen Festkörpers und einer Flüssigkeit und wird als viskoelastisch bezeichnet. Dabei lassen sich drei Fälle unterscheiden. Wird eine konstante Spannung an ein Polymer angelegt, so steigt die Dehnung mit der Zeit und konvergiert gegen einen Endwert. Im elastischen Festkörper bleibt in diesem Fall die Dehnung konstant. Im zweiten Fall wird eine konstante Dehnung angelegt, und im elastischen Festkörper entsteht eine konstante Spannung. Im Polymer fällt die Spannung mit der Zeit ab, was als Spannungsrelaxation bezeichnet wird. Im dritten Fall wird die Spannung linear, mit einer konstanten Rate erhöht. Die Dehnung des elastischen Festkörpers steigt dann auch linear mit der Zeit. Die Dehnungskurve eines Polymers verläuft in diesem Fall nicht linear. Um dieses Verhalten zu beschreiben, können folgende Modelle verwendet werden.<sup>[3, 41]</sup>

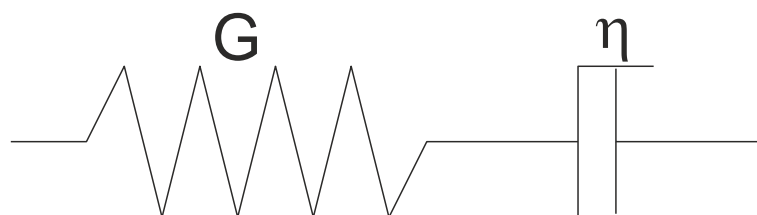


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung eines Maxwell-Elements.

Im Maxwell-Modell wird das Verhalten eines polymeren Festkörpers mit einer Feder (Hook) und einem Dämpfer (Newton) in Reihe (Abbildung 2-6) beschrieben. Wird eine Dehnung angelegt, so wird mit diesem Modell die Spannungsrelaxation vereinfacht beschrieben. Bei einer konstanten Spannung würde hier aber die Dehnung linear steigen, was im Widerspruch zu den Eigenschaften realer Polymeren steht. Im Voigt-Modell sind Feder und Dämpfer in



einer Parallelschaltung (Abbildung 2-7) angeordnet. Hier wird bei konstanter Spannung die Dehnung Polymerer Materialien wiedergegeben. Allerdings kann dieses Modell die Spannungsrelaxation nicht beschreiben. Erst die Kombination beider Modelle mit einer Feder parallel zu einem Maxwell-Element (Abbildung 2-8) beschreibt beide Vorgänge korrekt.

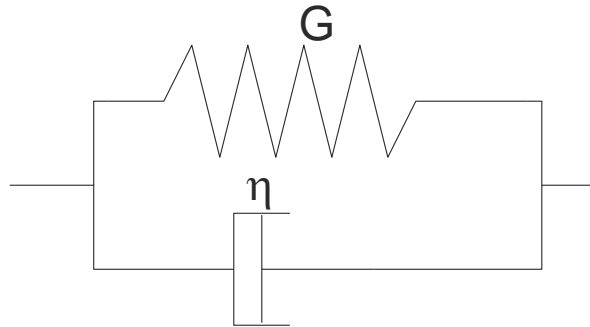


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung eines Voigt-Elements.

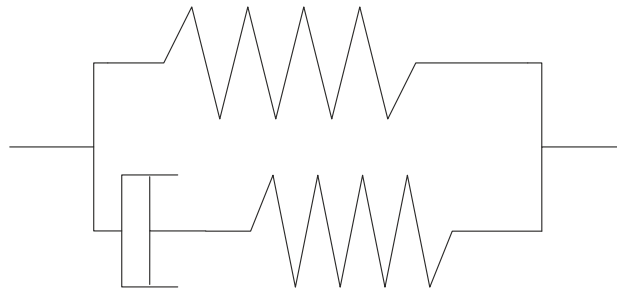


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung eines linearen Standardfestkörpers.

Für ein ideales viskoelastisches Material (und für kurze Auslenkungen) kann ein Feder-Dämpfer-Modell (Maxwell-Element) zur Veranschaulichung verwendet werden. In diesem Fall kann eine Relaxationszeit nach Gleichung 17 definiert werden. Für den komplexen Schubmodul ergibt sich Gleichung 18.<sup>[3]</sup>

$$\tau = \frac{G_{\infty}}{\eta} \quad (17)$$

$$G^*(\omega) = \frac{G_{\infty} \cdot i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \quad G_{\infty} = G(\omega \rightarrow \infty) = G(t \rightarrow 0) \quad (18)$$

Aus Gleichung 18 folgt für sehr viel kleinere Zeiten als die Relaxationszeit, also große Frequenzen, das Verhalten eines ideal elastischen Materials und für Zeiten sehr viel größer als die Relaxationszeit, das heißt niedrige Frequenzen, das Verhalten einer idealen Newtonschen Flüssigkeit. Für Zeiten nahe der Relaxationszeit ist das Verhalten viskos und elastisch. Das Maxwell-Modell hat nur eine Relaxationszeit und ist vergleichbar zum Debye-Relaxationsmodell für die dielektrische Relaxationsspektroskopie. Wie schon erwähnt spiegelt das Maxwell-Modell das Verhalten realer Polymere nicht wider. Statt einer Relaxationszeit gibt es hier eine Relaxationszeitverteilung. Das erste Modell für die Beschreibung der Verteilung von Relaxationszeiten stammt von Rudolf Kohlrausch (1854) und ist als Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) Funktion bekannt (Gleichung 19).<sup>[42-43]</sup>

$$\varphi(t) = \exp\left(\left(-\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^{\beta_{KWW}}\right) \quad (19)$$

Zusätzlich zur Relaxationszeit  $\tau$  wird noch ein Breiteparameter  $\beta$  verwendet. Für die KWW-Funktion existiert keine geschlossene analytische Darstellung in der Frequenz-Domäne. Deshalb wird die KWW-Funktion zumeist für die Beschreibung zeitlicher Phänomene verwendet. Um die Frequenzabhängigkeit des mechanischen Moduls zu beschreiben, bietet sich die empirische Havriliak-Negami (HN) Funktion (Gleichung 20) an, die ursprünglich zur Anpassung dielektrischer Relaxationen entwickelt wurde.<sup>[44-45]</sup> Sie besitzt einen Breiteparameter  $\alpha$  und einen Asymmetrieparameter  $\gamma$ .<sup>[41]</sup>  $G_\infty$  bzw.  $G_0$  stehen für die Modulwerte bei sehr hohen bzw. sehr niedrigen Frequenzen.

$$\frac{G^*(\omega) - G_\infty}{G_\infty - G_0} = -\frac{1}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\gamma} \quad (20)$$

### 2.3.2. Mechanische Eigenschaften von Polymeren

Wirkt eine Kraft auf eine Oberfläche eines elastischen Festkörpers (Abbildung 2-9), so entsteht eine Scherspannung, welche dem Hook'schen Gesetz folgt. Aus der Schubspannung  $\sigma = \frac{F}{A}$  und der Auslenkung  $\alpha$  ( $\frac{x}{h} = \tan(\alpha) \approx \alpha$ , für kleine Werte) ergibt sich so Gleichung 21.<sup>[3]</sup>

$$\sigma = G \cdot \alpha \quad (21)$$

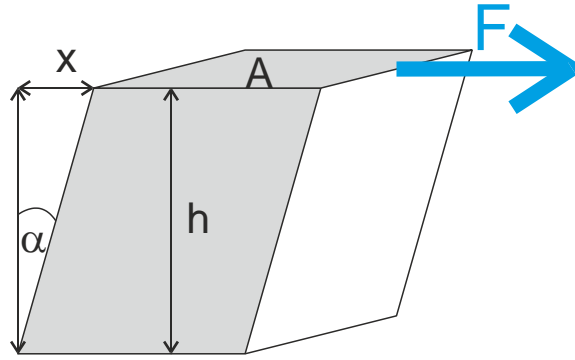


Abbildung 2-9: Effekte einer Scherkraft  $F$  auf einen elastischen Körper.

Die Schubspannung ist proportional zur Auslenkung mit der Proportionalitätskonstante  $G$ . Bei einer idealen Flüssigkeit ist die Schubspannung proportional zur Scherrate  $\dot{\alpha}$  und folgt damit dem Newtonschen Reibungsgesetz (Gleichung 22).

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\alpha} \quad (22)$$

Kunststoffe verhalten sich viskoelastisch, das heißt ihre Eigenschaften liegen zwischen den beiden Grenzfällen. Das viskoelastische Materialverhalten wird mit einem frequenzabhängigen komplexen Schubmodul  $G^*$  (Gleichung 23) beschrieben.

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (23)$$

Daraus ergibt sich schließlich für den Speicheranteil  $G'$  Gleichung 24 und für den Verlustanteil  $G''$  Gleichung 25.

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\alpha_0} \cos(\delta) \quad (24)$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\alpha_0} \sin(\delta) \quad (25)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde der komplexe Schubmodul mit Hilfe von dynamisch-mechanischen Messungen und einem Ultraschallverfahren zeitaufgelöst während der Härtung von Reaktionsharzen ermittelt. Nähere Informationen über die Messverfahren sind in Abschnitt 3.3.5 und in Abschnitt 3.3.7 zu finden.

In Abbildung 2-10 ist eine Masterkurve eines gehärteten MA-Harzes (näheres in Abschnitt 3.1 bzw. in Tabelle 6-4 auf Seite 151) zu sehen. Zusätzlich ist die Kurvenanpassung mit der HN-Funktion abgebildet.

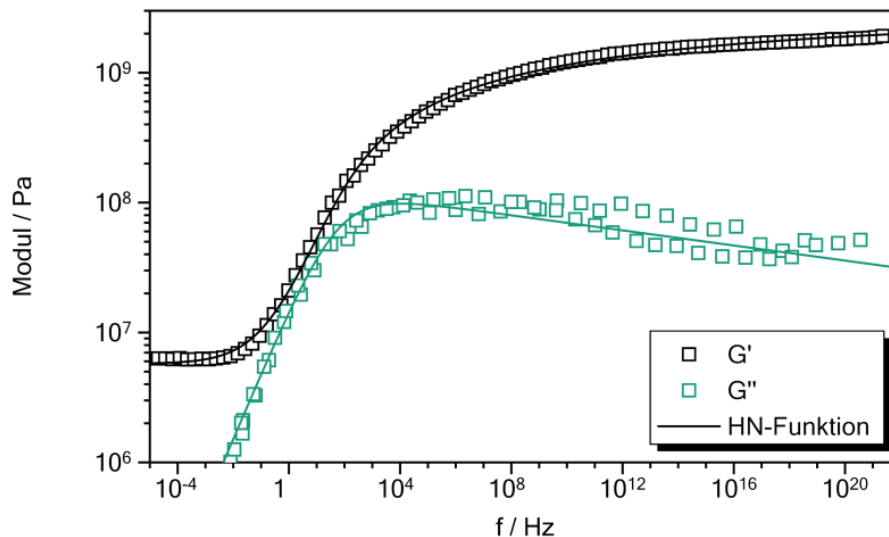


Abbildung 2-10: Masterkurve mit  $T_0 = 100\text{ °C}$  eines gehärteten MA-Harzes mit HN-Funktion. Parameter der HN-Funktion:  $G_\infty = 2,68 \cdot 10^9\text{ Pa}$ ,  $G_0 = 5,75 \cdot 10^6\text{ Pa}$ ,  $\tau_{HN} = 0,0034\text{ s}$ ,  $\alpha = 0,51$  und  $\gamma = 0,06$ . Zusammensetzung der Reaktionsmischung: 37,5% HPMA und 62,5% HEMATMDI sowie  $c(\text{BPO})=59,2\text{ }\mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=62,7\text{ }\mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=11,47\text{ }\mu\text{mol/g}$ .

Bei der Beschreibung von Polymeren mit viskoelastischen Funktionen ist es notwendig, auf der Ordinate mehrere Dekaden darzustellen. Die Messgeräte zur Erfassung mechanischer Eigenschaften (z.B. die dynamisch-mechanische Analyse) decken nur einen Frequenzbereich von wenigen Dekaden ab. Die Konstruktion einer sogenannten Masterkurve aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen, ermöglicht eine Darstellung über einen großen Frequenzbereich. Die Masterkurven-Konstruktion beruht auf dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip. Streng genommen ist dies nur für „thermorheologisch einfache“ Materialien gültig.<sup>[3, 41]</sup> Hierbei wird angenommen, dass alle Relaxationsprozesse (Bewegungsmoden) und ihre Relaxationszeiten in gleicher Weise von der Temperatur abhängen, sodass die bei einer Temperatur aufgenommene Messkurve durch Multiplikation der Ordinate mit einem sogenannten Verschiebungsfaktor  $a_T$  auf die bei einer anderen Temperatur aufgenommene Messkurve abgebildet werden kann (Gleichung 26).

$$G^*(T, \omega) = G^*(T_0, a_T \omega) \quad (26)$$

Die Messkurven für verschiedene Temperaturen können mit Hilfe des Verschiebungsfaktors zu einer Gesamtkurve, der Masterkurve, auf die Kurve bei der Referenztemperatur verschoben werden. Dies ist in Abbildung 2-11 exemplarisch für ein gehärtetes MA-Harz (siehe Abbildung 2-10) für eine Referenztemperatur von 100 °C dargestellt.

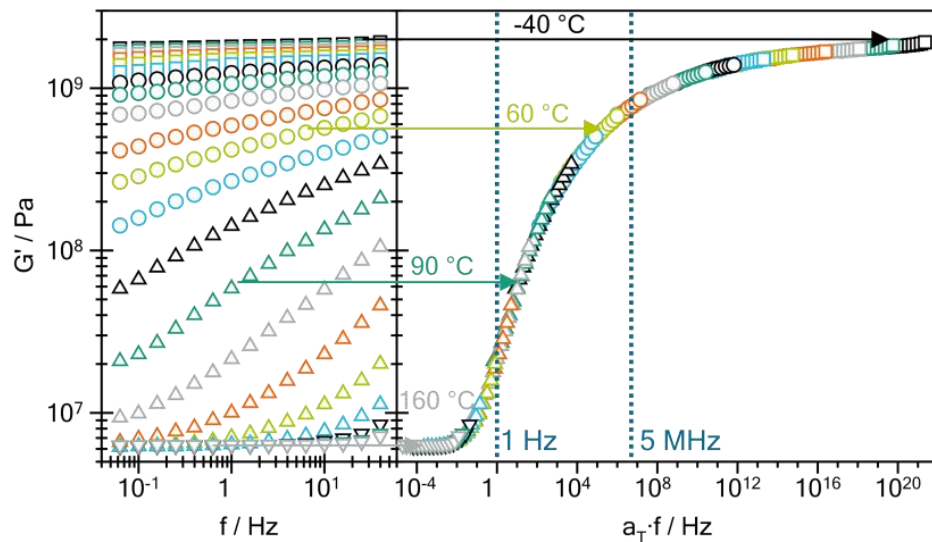


Abbildung 2-11: Exemplarische Veranschaulichung für die Konstruktion der Masterkurve in Abbildung 2-10. Die Kurven für verschiedenen Temperaturen (links) und die Masterkurve (rechts) mit einer Referenztemperatur von  $T_0 = 100$  °C.

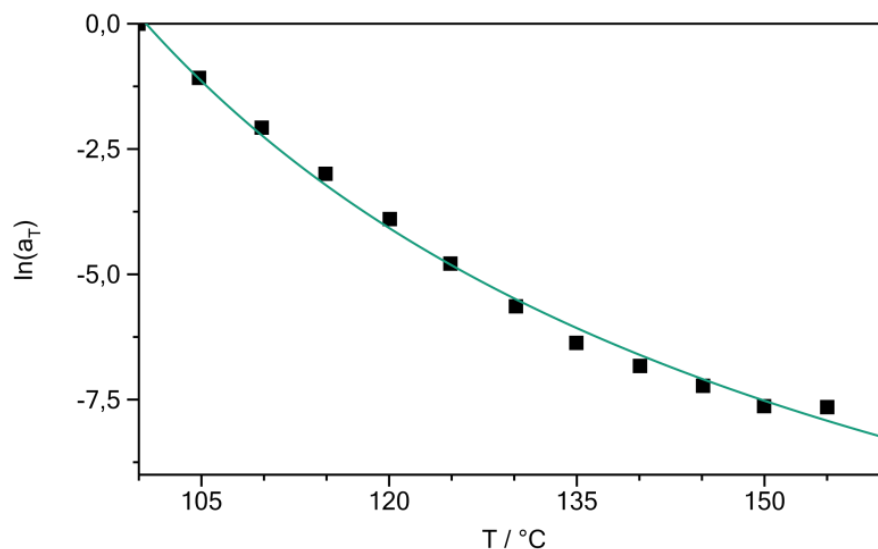


Abbildung 2-12: Verschiebungsfaktoren aus Abbildung 2-10 als Funktion der Temperatur zusammen mit einer Vogel-Fulcher-Funktion. Parameter:  $a_0 = 5,983 \cdot 10^{-8}$ ,  $B = 995,25$  K und  $T_{VF} = 313,89$  K.

$$a_T = a_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_{VF}}\right) \quad (27)$$

Die Verschiebungsfaktoren sind eine Funktion der Temperatur und können in vielen Fällen mit der Vogel-Fulcher-Gleichung (Gleichung 27) beschrieben werden. Dies ist beispielhaft für die Daten aus Abbildung 2-10 in Abbildung 2-12 zu sehen.<sup>[41]</sup>

### 2.3.3. (Di-)elektrische Eigenschaften

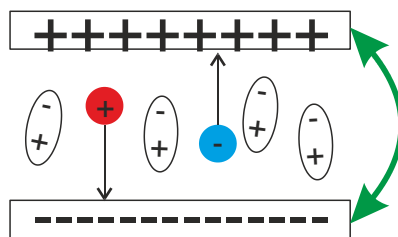


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung von Dipolen und Ladungen im elektrischen Feld.

Befindet sich ein Polymer in einem äußeren elektrischen Feld  $\vec{E}$  (schematisch in Abbildung 2-13 dargestellt), richten sich Dipole und Ladungsträger in dem Material nach dem äußeren Feld aus. Dieser Prozess wird Orientierungspolarisation genannt.

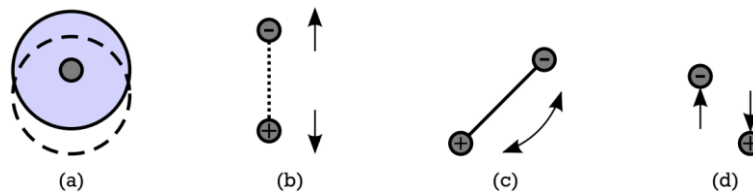


Abbildung 2-14: Prozesse, die zu einer Polarisation führen können, sind Verschiebung der Elektronenhülle (a), Stauchung/Streckung (b) und Orientierung von Dipolen (c) sowie bewegliche Ionen (d).<sup>[46]</sup>

Durch Verschiebung der Elektronenhülle (Abbildung 2-14 a) können Dipole induziert werden, die eine Polarisation erzeugen. Dieser Prozess wird induzierte- oder Verschiebungspolarisation genannt und kann als instantan angenommen werden. Bei der Streckung (Abbildung 2-14 b) oder Ausrichtung (Abbildung 2-14 c) einer chemischen

Bindung mit Dipolmoment kann ebenfalls eine Polarisation erzeugt werden. Diese Prozesse benötigen allerdings längere Zeit. Sie sind zusätzlich stark vom Material abhängig. Je nach Material kann eine Vielzahl verschiedener Relaxationsprozesse auftreten. Die Bewegung von Ionen (Abbildung 2-14 d) führt zu einer Gleichstromleitfähigkeit. Bei ausreichend langer Zeit (niedrigen Frequenzen) kann die Gleichstromleitfähigkeit die anderen Prozesse überlagern. Die durch die Ausrichtung der Dipole im elektrischen Feld induzierte Polarisation  $\bar{P}$  kann nach Gleichung 28 beschrieben werden. Hier steht  $\varepsilon_0$  für die elektrische Feldkonstante (oder Permittivität im Vakuum) und  $\varepsilon$  für die Permittivitätszahl.

$$\bar{P} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)\bar{E} \quad (28)$$

Ein typisches dielektrisches Relaxationsexperiment zur Bestimmung der komplexen elektrischen Permittivität  $\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$  basiert auf einer periodischen Anregung und der Erfassung der Systemantwort im Frequenzbereich. Wird das äußere elektrische Feld  $\vec{E}$  mit einer Frequenz  $\omega$  verändert (Gleichung 29), gilt für die Polarisation der Ausdruck in Gleichung 30.<sup>[41]</sup>

$$\vec{E} = E_0 \cdot \exp(-i\omega t) \quad (29)$$

$$\bar{P} = P_0 \cdot \exp(i\varphi) \cdot \exp(-i\omega t) \quad (30)$$

Die komplexe und frequenzabhängige Permittivitätszahl  $\varepsilon^*(\omega)$  kann schließlich mit Gleichung 31 beschrieben werden.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{P_0}{E_0} \cdot \exp(i\varphi) \quad (31)$$

Für die Beschreibung der komplexen dielektrischen Funktion  $\varepsilon^*(\omega)$  gibt es verschiedene Modelle. In Gleichung 32 ist die Debye-Funktion in der Frequenzdomäne dargestellt.

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_D} \quad (32)$$

Der Debye-Relaxator beschreibt einen exponentiellen Abfall der Polarisation. Die charakteristische Relaxationszeit der Dipolrelaxation ist  $\tau_D$ .<sup>[41, 47]</sup>

Eine weitere, häufig verwendete Funktion ist die Cole-Cole-Funktion, die eine Verteilung von Relaxationszeiten beschreibt (Gleichung 33).

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau_{CC})^\beta} \quad (33)$$

Häufig wird die Havriliak-Negami-Funktion zur Beschreibung von Prozessen mit einer breiten Relaxationszeitverteilung verwendet (Gleichung 34).<sup>[41, 46-47]</sup>

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\gamma} \quad (34)$$

Sie besitzt zusätzlich einen Parameter für die Asymmetrie. Bei allen Funktionen steht  $\tau$  für die charakteristische oder „mittlere“ Relaxationszeit und  $\alpha$  bzw.  $\gamma$  sind die jeweiligen spezifischen Breitenparameter. Hierbei stehen  $\varepsilon_\infty$  und  $\varepsilon_0$  für die Permittivität bei sehr hohen und sehr niedrigen Frequenzen. In Abbildung 2-15 sind beispielhaft die drei Funktionen für die in der Bildunterschrift angegebenen Parameter dargestellt.

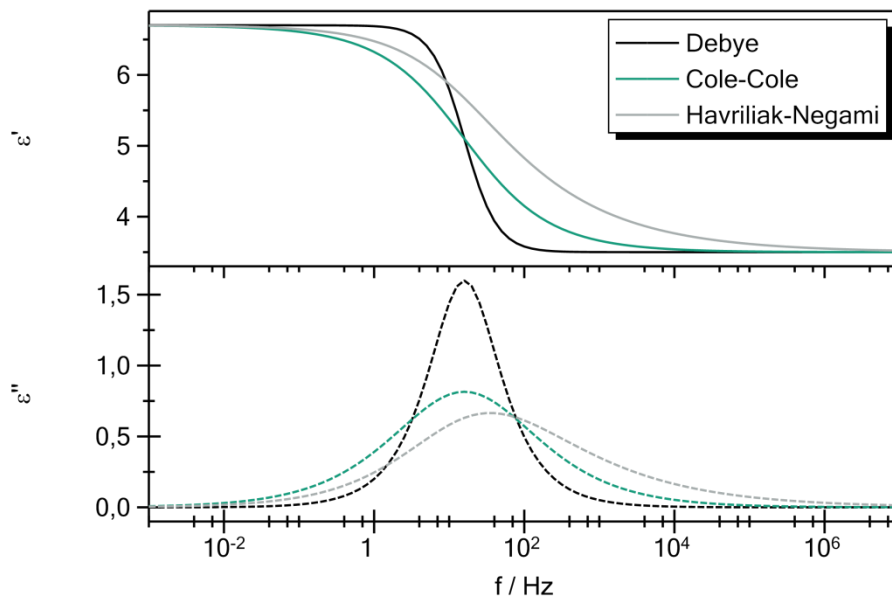


Abbildung 2-15: Exemplarischer Verlauf der drei Fitfunktionen (Debye, Cole-Cole und Havriliak-Negami) mit den Parametern:  $\varepsilon_0 = 0,3$ ;  $\varepsilon_\infty = 3,5$ ;  $\tau_D = \tau_{CC} = \tau_{HN} = 1 \cdot 10^{-2}$  s und  $\alpha = \gamma = 0,6$ .



In der vorliegenden Arbeit wird die dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS) zur zeitlichen Verfolgung von Härtungsreaktionen eingesetzt. Hierfür werden isotherme Messungen bei festgelegten Frequenzen durchgeführt. Die Reaktionsmischung ist dabei am Anfang flüssig. Da sich aufgrund der Härtungsreaktion die charakteristische Relaxationszeit verlangsamt, verschiebt sich das dielektrische Relaxationszeitspektrum (siehe z.B. Abbildung 2-15) zu niedrigeren Frequenzen. Wird das isotherme Härtungsexperiment bei einer festen Frequenz durchgeführt, entsteht eine Kurve wie in Abbildung 2-16.

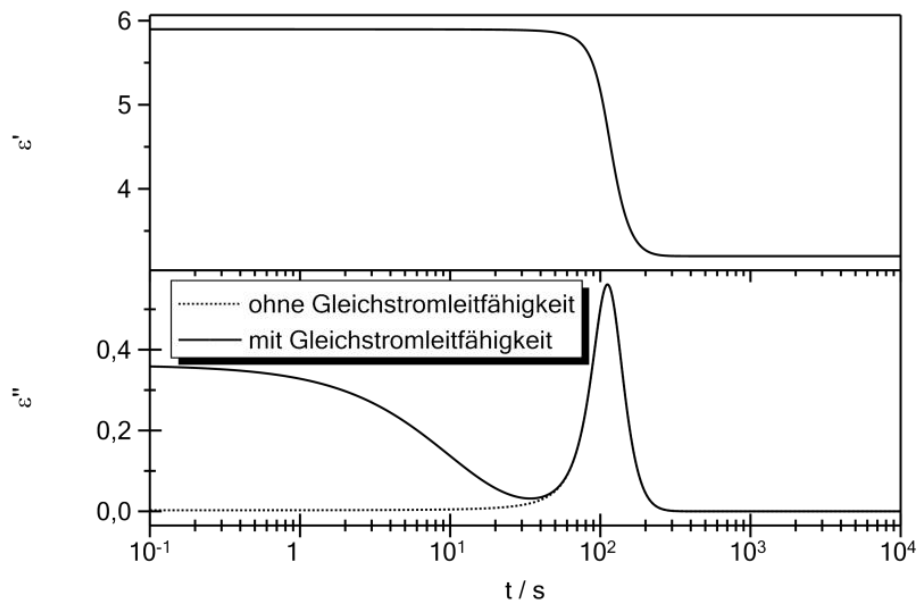


Abbildung 2-16: Theoretischer Verlauf einer isothermen Härtung im DRS-Experiment bei einer festen Frequenz. Der Realteil ist oben zu sehen und der Imaginärteil unten. Außerdem ist der Imaginärteil einmal mit und einmal ohne Gleichstromleitfähigkeitsbeitrag dargestellt.

Da die Leitfähigkeit im flüssigen Zustand sehr groß ist und in den Imaginärteil der Permittivität sowohl die Gleichstromleitfähigkeit als auch der Verlustanteil der Polarisierung eingeht (siehe Gleichung 35), ist dieser Leitfähigkeitsbeitrag zu berücksichtigen.

$$\varepsilon_{Leit} = \frac{\sigma_0}{i\varepsilon_0\omega} \quad (35)$$

Die in der flüssigen Reaktionsmischung noch sehr hohe Ionenleitfähigkeit nimmt mit fortschreitender Reaktion durch die Vitrifizierung ab.

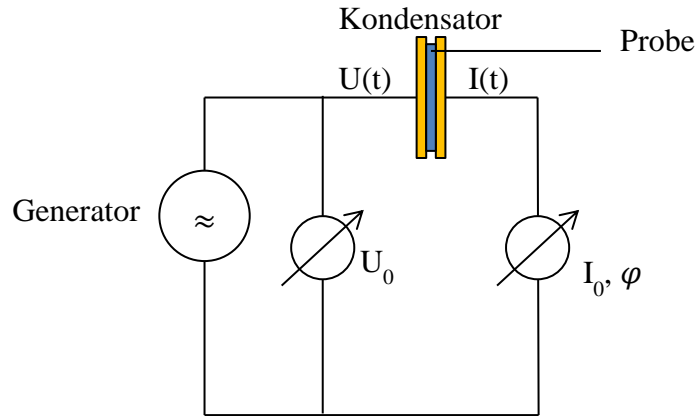


Abbildung 2-17: Schematische Darstellung der Messung der komplexen Impedanz.

Die dielektrischen Größen können mit einer Impedanzmessung bestimmt werden. In Abbildung 2-17 ist schematisch die Schaltung zur Messung der komplexen Impedanz zu sehen. Der Generator gibt eine Wechselspannung vor. Es werden die anliegende Spannung am Kondensator und der Strom, der durch die Probe fließt, gemessen. Die komplexe Impedanz  $Z^*$  kann nach Gleichung 36 für die anliegende Frequenz  $\omega$  berechnet werden.

$$Z^*(\omega) = Z' + iZ'' = \frac{U_0}{I^*(\omega)} \quad (36)$$

Aus der komplexen Impedanz lässt sich nach Gleichung 37 die komplexe Permittivität berechnen. Hierfür muss die Leerkapazität  $C_0$  des Kondensators bekannt sein.

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{C^*}{C_0} = \frac{1}{C_0 \cdot i\omega Z^*} = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (37)$$

Die komplexe Leitfähigkeit  $\sigma^*$  lässt sich nach Gleichung 38 aus der komplexen Impedanz berechnen.

$$\sigma^* = \frac{1}{Z^*} \cdot \frac{d}{A} = \sigma' - i\sigma'' \quad (38)$$

Dabei ist der Realteil der Leitfähigkeit nicht von dem Imaginärteil der Permittivität trennbar. Der Zusammenhang lässt sich aus Gleichung 35 ableiten und ist in Gleichung 39 zu sehen.

$$\sigma' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' \quad (39)$$

---

### 2.3.4. Umsatzabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die mechanischen und dielektrischen Eigenschaften zeitaufgelöst während der Härtung verfolgt (siehe Abschnitt 3.3.5, 3.3.6 und 3.3.7). Für die Interpretation der Modul-Zeit-, aber auch der Permittivität-Zeit-Verläufe ist es wünschenswert, diese Eigenschaften mit dem Umsatz der chemischen Reaktion in Verbindung zu bringen und mit Modellen zu beschreiben.

Wie in den Abschnitten 2.3.2 und 2.3.3 gezeigt, lassen sich die Messkurven aus der dynamisch-mechanischen Analyse und dielektrischen Relaxationsspektroskopie für chemisch stabile Materialien in der Frequenzdomäne mit einer HN-Funktion anpassen (Gleichung 20 bzw. 34). Wird davon ausgegangen, dass sich die Kurvenform nicht oder nur geringfügig ändert, d.h. das sich die Form des Relaxationszeitspektrums während der Härtungsreaktion nicht oder nur geringfügig ändert, ist die Relaxationszeit der einzige umsatzabhängig Parameter. Für diesen Fall ergibt sich, beispielhaft für den Schubmodul, Gleichung 40.

$$G^*(\omega, U) = G_\infty - \frac{G_\infty - G_0}{(1 + (i\omega\tau_{HN}(U))^\alpha)^\gamma} \quad (40)$$

Dabei steht  $U$  für den Umsatz der Härtungsreaktion. Die Relaxationszeit  $\tau$  kann, wie die Verschiebungsfaktoren bei der DMA-Masterkurve, mit der Vogle-Fulcher-Gleichung<sup>[41]</sup> (Gleichung 41) beschrieben werden.

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \frac{B}{T_{cure} - T_{VF}} \quad (41)$$

Die Parameter  $B$  und  $T_{VF}$  sind aus der Kurvenanpassung der Verschiebungsfaktoren der Masterkurve zugänglich. Es muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass  $G_\infty$  und  $G_0$ , aber auch  $\alpha$  und  $\gamma$ , im allgemeinen vom Umsatz  $U$  abhängen. Die Annahme der Unabhängigkeit gilt bestenfalls als Näherung und kann zu deutlichen Abweichungen zwischen Messkurve und Simulation führen. Die Vogel-Fulcher-Temperatur  $T_{VF}$  ist nach Gleichung 42 um den Faktor  $C_2$  niedriger, als die Glasübergangstemperatur  $T_G$  und im Fall einer chemischen Reaktion ebenfalls vom Umsatz abhängig. Dies ergibt sich aus der Williams-Landel-Ferry Gleichung (Gleichung 43), unter der Voraussetzung, dass als Referenztemperatur  $T_0$  die Glasübergangstemperatur  $T_G$  gewählt wird.

$$T_{VF}(U) = T_G(U) - C_2 \quad (42)$$

$$\ln(a_T) = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (43)$$

Für langsam härtende Systeme kann die Glasübergangstemperatur während der Reaktion zum Beispiel mit modulierter Kalorimetrie bestimmt werden. Die modifizierte DiBenedetto Gleichung<sup>[48-50]</sup> (Gleichung 44) beschreibt die umsatzabhängige Glasübergangstemperatur.

$$T_G(U) = \frac{\lambda U \cdot (T_{G,1} - T_{G,0})}{1 - (1 - \lambda) \cdot U} + T_{G,0} \quad (44)$$

Hierbei steht  $T_{G,0}$  für die Glasübergangstemperatur des ungehärteten Harzes ( $U = 0$ ) und  $T_{G,1}$  für die Glasübergangstemperatur eines vollständig ausgehärteten Harzes ( $U = 1$ ). Diese lassen sich mit DSC- oder DMA-Messungen am nicht gehärteten bzw. gehärteten Harz ermitteln. Zur Bestimmung des Parameters  $\lambda$  müsste die Glasübergangstemperatur für verschiedene Umsätze ermittelt werden. Dies könnte z.B. über DSC-Messungen realisiert werden, indem nach einer definierten Zeit die Reaktion durch schnelles Kühlen unterbrochen wird. Diese Messungen sind sehr aufwendig und bei schnell härtenden Harzen kaum realisierbar. Daher wird  $\lambda$  auch vielfach nur als Anpassungsparameter verwendet, wie auch in dieser Arbeit.

Mit den Gleichungen aus diesem Abschnitt kann schließlich eine Umsatz-Modul-Kurve berechnet werden. Die Parameter  $\tau_0$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$  und  $\lambda$  können im Vorfeld durch Kurvenanpassungen an experimentelle Daten ermittelt werden. Diese Vorgehensweise wurde überwiegend für Epoxidsysteme verwendet. Es gibt aber auch Arbeiten, die zeigen, dass die Modelle auch bei anderen Reaktionsharzen anwendbar sind.<sup>[51-52]</sup> In dieser Arbeit soll das Modell zur Beschreibung der Umsatzabhängigkeit der mechanischen Moduln und der Permittivität während der Härtung eines MA-Harzes angewendet werden. Der Umsatz kann über die Reaktionskinetik (Abschnitt 2.2) berechnet werden, sodass prinzipiell eine Simulation des Modus und der Permittivität über die Zeitdomäne möglich ist.

---

### 3. Experimentelle Vorgehensweise

---

In folgendem Abschnitt wird das für diese Arbeit verwendete Harzsystem vorgestellt. Außerdem wird die allgemeine Vorgehensweise zum Mischen des Ausgangsharzes sowie der Reaktivmischung erläutert. Abschließend werden die Messungen in den verschiedenen Methoden und deren Auswertung vorgestellt und erläutert.

#### 3.1. Harzsystem

Das in dieser Arbeit verwendete Reaktionsharz besteht aus einem Zweikomponentenharz auf Methacrylatbasis. Dieses setzt sich aus dem bifunktionellen Urethandimethacrylat (HEMATMDI) und dem Monomer Hydroxypropylmethacrylat (HPMA) zusammen. Die Strukturformeln der Methacrylate sind in Abbildung 3-1 zu sehen. Das verwendete HPMA ist ein Isomerengemisch, welches durch die Herstellung von HPMA aus Methacrylsäure mit 1,2-Propandiol entsteht. Die Grundmischung, bei der die Viskosität über das Verhältnis von HEMATMDI und HPMA gut einstellbar ist, basiert auf einer Mischung dieser beiden Methacrylate. Für die meisten Versuche wird ein Mischungsverhältnis der beiden Methacrylate mit einem Massenanteil von 62,5 % HEMATMDI und 37,5 % HPMA verwendet.

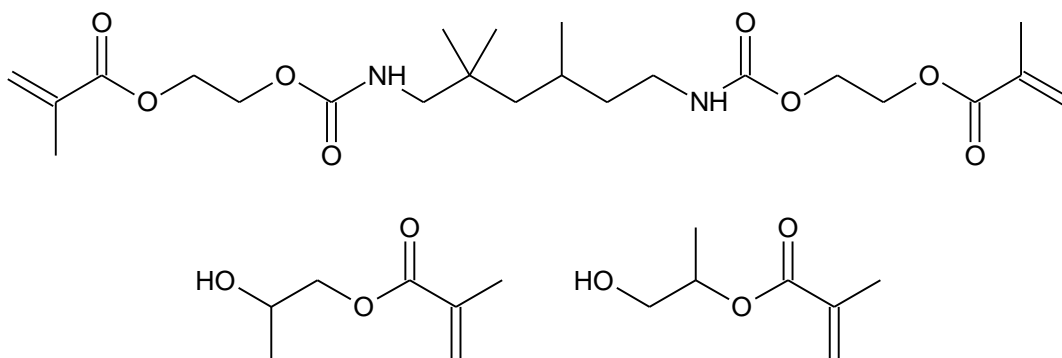


Abbildung 3-1: Strukturformel des Urethandimethacrylats HEMATMDI (oben) und des Monomers Hydroxypropylmethacrylat (unten).

Als Initiator wurde Benzoylperoxid (BPO) verwendet, das mit *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin (DMT) reagiert und Radikale für die Polymerisation freisetzt. Die Strukturformel ist in Abbildung 3-2 gezeigt. Die Reaktion startet, sobald das Peroxid auf das DMT trifft. Das DMT und das Peroxid müssen vor Reaktionsbeginn getrennt vorliegen. Daher wird in den Komponenten des Zweikomponentensystems jeweils nur das DMT oder das Peroxid vorgelegt. Die Komponente

mit dem DMT wird in dieser Arbeit als Komponente A und die Komponente mit BPO wird als Komponente B bezeichnet.

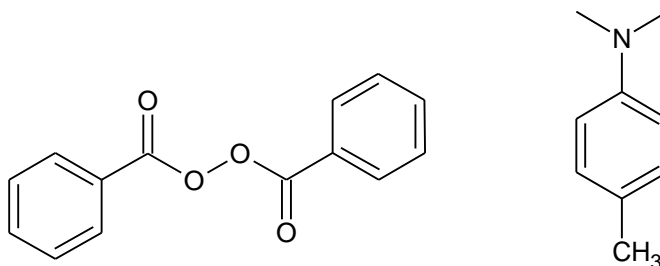


Abbildung 3-2: Strukturformel von Benzoylperoxid (links) und N,N-Dimethyl-*p*-toluidin (rechts).

Um den Reaktionsstart zu verzögern, wird 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy (TEMPOL, Abbildung 3-3) als Inhibitor zur Reaktionsmischung hinzugefügt. Dieses reagiert sehr schnell mit den gebildeten Radikalen und verzögert auf diese Weise den Beginn der Polymerisation. Da TEMPOL mit BPO reagiert<sup>[21]</sup>, wird TEMPOL in die Komponente A eingemischt.

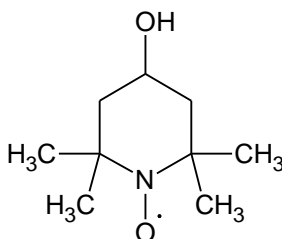


Abbildung 3-3: Strukturformel des Inhibitors TEMPOL.

Das Zweikomponentensystem besteht schließlich aus Komponente A, welche sich aus der Mischung der Methacrylate, dem Amin DMT und dem Inhibitor TEMPOL zusammensetzt, sowie der Komponente B, welche aus der Mischung der Methacrylate und dem Peroxid BPO besteht. Eine Übersicht der verwendeten Chemikalien ist im Anhang auf Seite 150 in Tabelle 6-1 zu finden.

Bei Zusammensetzungen mit Füllstoff wird für eine homogene Verteilung den Komponenten A und B der Füllstoff zugegeben. Als Füllstoffe werden Quarzsand, Glaskugeln und Titandioxid verwendet. Um eine Sedimentation der Füllstoffe zu verhindern, wurde als Thixotropiermittel pyrogene Kieselsäure zusätzlich in die Komponenten gemischt. Auf Seite 150 sind alle Füllstoffe sowie deren mittlere Partikelgröße in Tabelle 6-2 aufgeführt.

### 3.2. Probenvorbereitung

Da die Reaktion unmittelbar nach dem Mischen der Komponenten A und B beginnt, ist eine schnelle Mischung beider Komponenten und eine nachfolgende schnelle Überführung in die jeweilige Messzelle sehr wichtig. Aus diesem Grund werden Doppelspritzen mit statischen Mischaufsätzen verwendet. So kann die Reaktionsmischung direkt aus der Doppelspritze in die Messzelle dosiert werden. Die verwendeten Doppelspritzen mit einem Volumen von 5 ml (K-System, Firma ADCHEM) für ungefüllte Proben und einem Volumen von 25 ml (B-System, Firma ADCHEM) für gefüllte Proben sind in Abbildung 3-4 und Abbildung 3-5 zu sehen<sup>[53]</sup>.



Abbildung 3-4: Verwendete Doppelspritzen mit 5 ml (links) und 25 ml Volumen (rechts).<sup>[53]</sup>

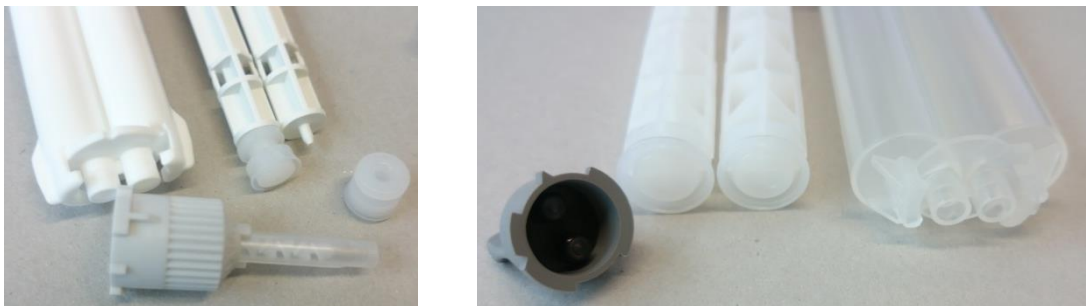


Abbildung 3-5: Nahaufnahme der Doppelspritzen mit Lippenkolben. Auf der linken Seite ist die Doppelspritze mit 5 ml Volumen mit statischem Mischer und rechts die Doppelspritze mit einem Volumen von 25 ml zu sehen.

Als statische Mischer werden für die Doppelspritzen mit 5 ml Volumen statische Mischer des Typs „Helix“ mit 8 Mischelementen verwendet. Für die Doppelspritzen mit 25 ml Volumen kommen für die Ansätze mit Quarzsand und Glaskugeln statische Mischer des Typs „Helix“ mit 11 Mischelementen zum Einsatz. Für die Ansätze mit Titandioxid wurde der statische Mischer des Typs „Quadro“ mit 16 Mischelementen verwendet. Die beiden Typen der statischen Mischer sind in Abbildung 3-6 zu sehen.

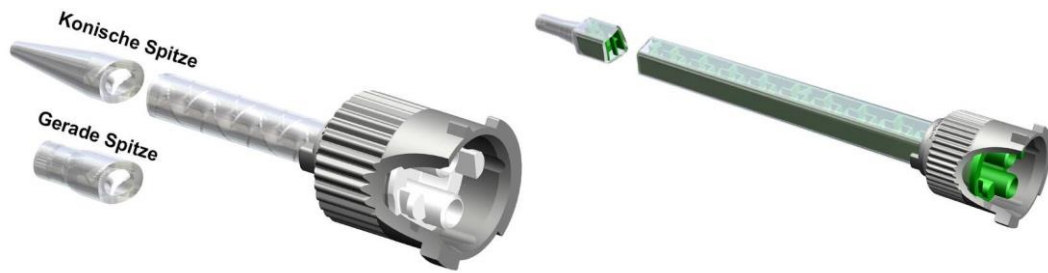


Abbildung 3-6: Verwendete statische Mischer des Typs „Helix“ (links) und des Typs „Quadro“ (rechts).<sup>[53]</sup>

Für eine optimale Mischung ist es wichtig, dass beide Komponenten eine vergleichbare Viskosität besitzen.<sup>[54]</sup> Das Mischverhältnis der Komponenten A und B ist durch die beiden Volumina der Doppelspritze vorgegeben. In dieser Arbeit wurden nur Doppelspritzen mit einem Volumenverhältnis von 1:1 verwendet. Die Reaktivzusätze (BPO, DMT und TEMPOL) der Komponenten A und B werden in der Mischung der Methacrylate gelöst. Sie werden im Vergleich zu den Methacrylaten in sehr geringen Mengen eingesetzt. Dadurch ändert sich die Viskosität der Methacrylatmischung in den beiden Komponenten kaum. Damit ist eine optimale Mischung im statischen Mischer gegeben.

Die Konzentrationen der Reaktionsmischungen sind im Anhang auf Seite 150 in Tabelle 6-3 bis Tabelle 6-8 aufgeführt. Es handelt sich um die berechneten Gesamtkonzentrationen, die das Reaktionsgemisch nach dem Mischen im statischen Mischer besitzt. Für die Berechnung wird davon ausgegangen, dass die Komponenten A und B die gleiche Dichte besitzen und damit das Volumenverhältnis der Doppelspritze auch dem Massenverhältnis entspricht.

Die Komponenten werden nach dem Abwiegen in einem Speedmixer™ des Typs DAC 150 SP der Firma Hauschild bei 1750 Umdrehungen pro Minute für je 10 Minuten vermischt. Bei Komponente B ist ein Mischvorgang nicht ausreichend. Daher wird jeweils der Mischvorgang für die Komponente nach einer Abkühlphase von mindestens 10 Minuten so oft wiederholt, bis keine Feststoffpartikel mehr sichtbar sind. Für die Ansätze mit Füllstoffen wird der vorgemischten Komponente A und B jeweils ein Massenanteil von 2,5 % pyrogene Kieselsäure (bezogen auf die Masse des Harzsystems und der pyrogenen Kieselsäure) sowie der gewünschte Massenanteil an Füllstoff (bezogen auf die resultierende Gesamtmasse) zugegeben. Anschließend werden diese wiederum im Speedmixer™ bei 1750 Umdrehungen pro Minute für 10 Minuten vermischt.

Nach dem Mischen werden die Proben in die Kammern der Doppelspritzen gefüllt. Die Doppelspritze mit einem Volumen von 5 ml wird von der Auslassseite gefüllt. Hierfür werden die Kolben eingesetzt und mit dem Stößel bis zum Ende gedrückt. Anschließend wird die



---

jeweilige Komponente mit einer Spritze aufgezogen, die Luftblase aus der Spritze gedrückt und diese dann über den Auslass in die Doppelspritze gefüllt. So wird sichergestellt, dass keine Luftblasen in der Harzmischung vorhanden sind. Schließlich wird der Stößel soweit in die Zylinder der Doppelspritzen gedrückt, bis das Reaktionsgemisch aus beiden Kammern austritt und damit das Mischungsverhältnis von 1:1 gegeben ist.

Die Doppelspritzen mit 25 ml Volumen können nicht über die Auslassseite gefüllt werden, da hier die Kolben fest mit dem Stößel verbunden sind. Deshalb werden diese über die Kolbenseite gefüllt. Dazu wird das gefüllte Harzsystem bei verschlossener Auslassseite in die Zylinder gegeben und anschließend durch Klopfen eventuelle Luftblasen entfernt. Die Doppelspritzen besitzen am oberen Ende Rillen (siehe Abbildung 3-7). Das gefüllte Harzsystem wird bis über die Kante der Rillen eingefüllt, sodass beim Eindrücken der Kolben die Luft entweichen kann. Anschließend werden die Kolben bis an die untere Kante (siehe Abbildung 3-7) des Bereichs mit den Rillen gedrückt und das dabei austretende Reaktionsgemisch verworfen. So wird sichergestellt, dass die Kolben synchron laufen und das Mischverhältnis von 1:1 gegeben ist.

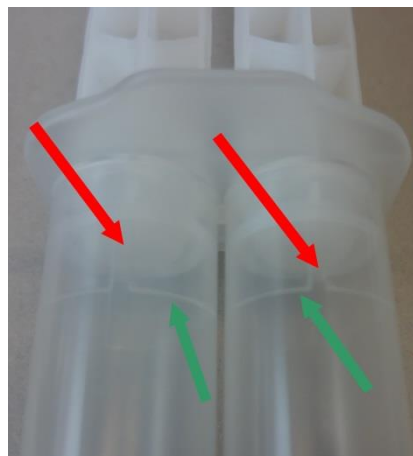


Abbildung 3-7: Verdeutlichung des Entlüftungsprozesses durch Rillen (rote Pfeile) in der Doppelspritze mit 25 ml Volumen zum Entlüften beim Eindrücken der Kolben. An der Kante (grüne Pfeile) schließen die Kolben schließlich dicht ab.

### 3.3. Messgeräte, Versuchsdurchführung und Auswertung

In folgendem Abschnitt werden die verwendeten Messgeräte sowie die Messprogramme zur Materialcharakterisierung bzw. zur Reaktionsverfolgung vorgestellt. Auch das Vorgehen zur Aufbereitung der Messdaten und zum Auswerten wird beschrieben. Die theoretischen Grundlagen hierfür wurden bereits in Abschnitt 2 erläutert.

### 3.3.1. Bestimmung des Endumsatzes mit Infrarotspektroskopie

Zur Bestimmung des Endumsatzes der gehärteten Reaktionsharze wurden Messungen mit einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR-Spektrometer) des Typs Nicolet 8700 FT-IR der Firma ThermoFisher Scientific mit einem pyroelektrischen deuterierten Triglycinsulfat-Detektor durchgeführt. Das Spektrometer ist mit einem Aufbau für abgeschwächte Totalreflexion (ATR) mit Diamantkristall ausgestattet. Es wurden 16 Spektren mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen und gemittelt. In Abbildung 3-8 sind exemplarisch die Spektren für die Harzmischung (62,5 % HEMATMDI und 37,5 % HPMA), eine gehärtete ungefüllte Probe sowie eine gehärtete und mit 60 % Quarzsand gefüllte Probe zu sehen. Die Konzentrationen der Reaktionsmischungen sind in Tabelle 6-8 auf Seite 152 zu finden.

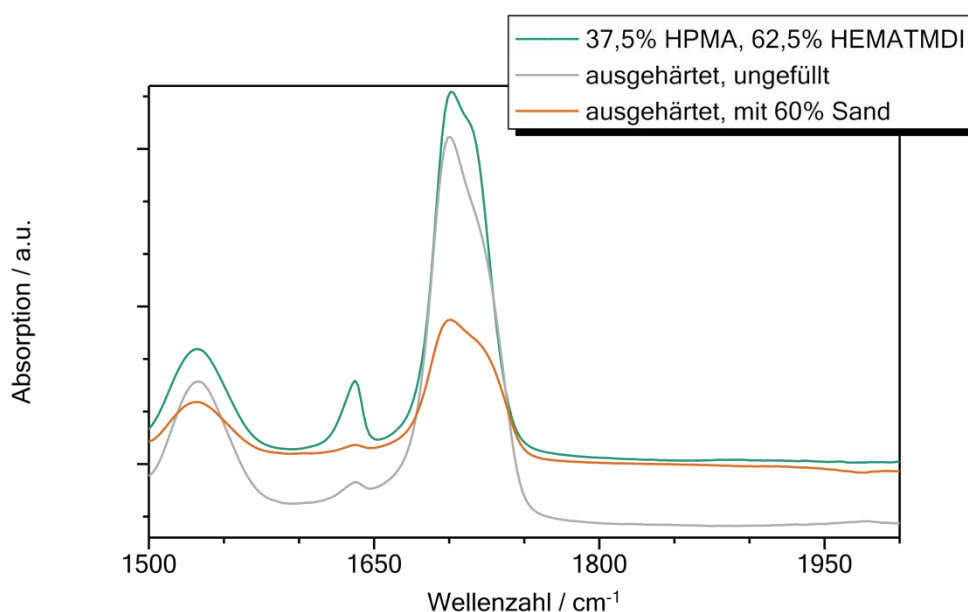


Abbildung 3-8: Übersicht der ATR-FTIR-Spektren für die ungehärtete Ausgangsmischung, eine gehärtete Probe und eine gehärtete Probe, gefüllt mit 60 % Quarzsand.

Die Bande bei  $1637\text{ cm}^{-1}$  kann der C=C Valenzschwingung der Acrylatgruppe und die Bande bei  $1701\text{ cm}^{-1}$  der C=O Valenzschwingung zugeordnet werden.<sup>[55-56]</sup> Die Bande der C=C-Doppelbindung kann für den chemischen Umsatz der Reaktion verwendet werden. Um Änderungen der Eindringtiefe und im Brechungsindex, welche zwischen der nicht gehärteten und gehärteten Probe auftreten können auszugleichen, wird die Bande der C=O-Gruppe als Referenz verwendet, da sich diese während der Reaktion nicht verändert.<sup>[55]</sup>

Um den Umsatz zu bestimmen, werden die Banden integriert. Hierzu werden die Banden zur Auswertung mit einer linearen Basislinie versehen und dann die Fläche zwischen Basislinie und Bande numerisch integriert. Das Vorgehen ist in Abbildung 3-9 graphisch veranschaulicht. Dabei wird zunächst die Gesamtfläche beider Banden bestimmt und anschließend die Fläche der Bande bei 1637 cm<sup>-1</sup> bestimmt. Die Fläche für die Bande bei 1701 cm<sup>-1</sup> ergibt sich dann aus der Differenz der Gesamtfläche und der Bande bei 1637 cm<sup>-1</sup>. Der Endumsatz kann dann nach Gleichung 45 berechnet werden. Hier ist  $A$  die Fläche der gehärteten Probe und  $A_0$  die Fläche aus der Ausgangsmischung.

$$U = 1 - \frac{A(1637)}{A_0(1637)} \cdot \frac{A_0(1701)}{A(1701)} \quad (45)$$

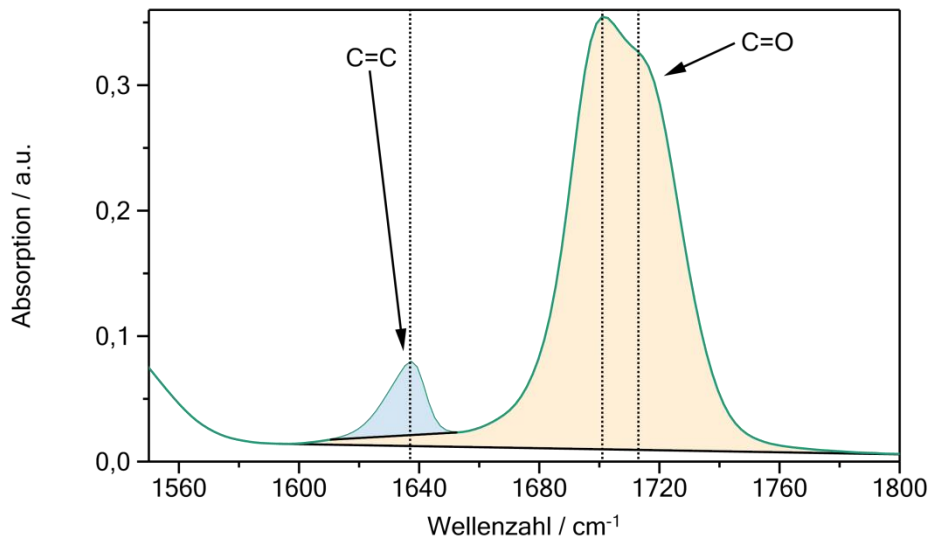


Abbildung 3-9: Spektralbereich für die Bestimmung des Endumsatzes mit Hilfe der ATR-FTIR-Spektroskopie. Verwendet wird die Bande der Valenzschwingung für die C=C-Doppelbindung bei 1637 cm<sup>-1</sup> und die Bande der Valenzschwingung für die C=O-Bindung bei 1701 cm<sup>-1</sup> bzw. 1713 cm<sup>-1</sup>. Zu sehen ist exemplarisch das Spektrum der ungehärteten Ausgangsmischung (62,5 % HEMATMDI und 37,5 % HPMA).

### 3.3.2. Überprüfung der thermischen Stabilität

Zur Überprüfung, bis zu welcher Temperatur die gehärteten Proben thermisch stabil sind, wurde exemplarisch an einer gehärteten Probe eine Thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt. Hierfür wurde die Probe eingewogen und unter Stickstoffspülung mit 10 K/min von Raumtemperatur auf 600 °C aufgeheizt. Die erhaltene Messkurve ist in Abbildung 3-10 zu

sehen. Ab etwa 200 °C fängt die Probe an Gewicht zu verlieren. Erst bei über 300 °C ist ein Abbau zu beobachten. Dieser findet in zwei Stufen statt. Der Wendepunkt zwischen den Stufen liegt bei 53,31 %. Kurz vor 500 °C ist dann die Probe vollständig abgebaut.

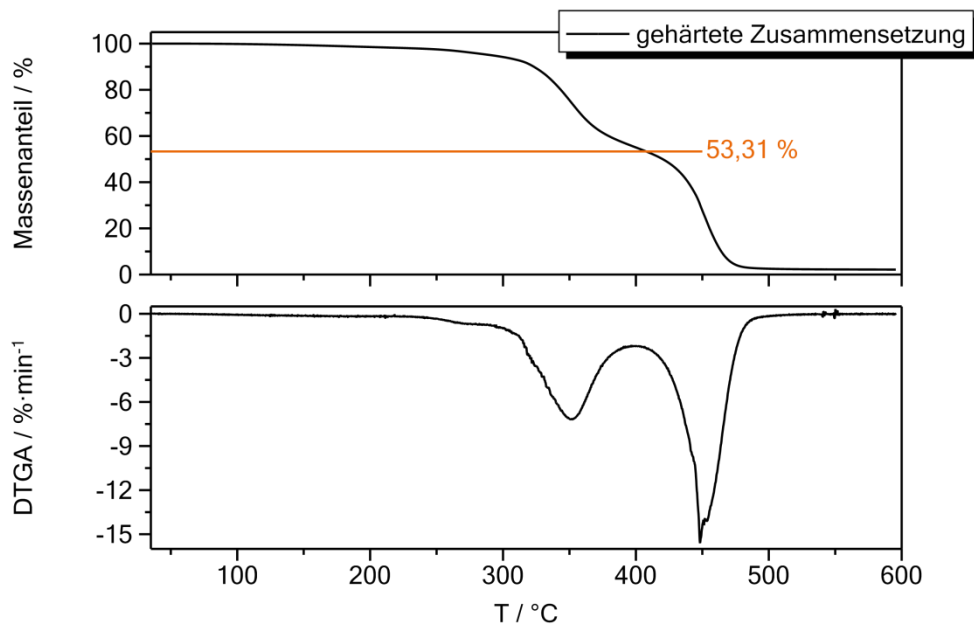


Abbildung 3-10: Exemplarische TGA-Messung zur Überprüfung der Temperaturstabilität einer gehärteten Proben aus der Ausgangsmischung mit den Konzentrationen:  $c(\text{BPO})=60 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=11 \mu\text{mol/g}$ . Oben ist der Massenverlust dargestellt und unten die erste Ableitung des Massenverlustes.

Unter Stickstoff ist die gehärtete Probe thermisch stabil und kann bei den angewendeten Messmethoden auf bis zu 200 °C thermisch beansprucht werden, ohne dass ein signifikanter Abbau zu erwarten ist. In der Literatur wird für das Homopolymer von HPMA ein einstufiger<sup>[57]</sup> und für das Homopolymer von HEMATMDI ein zweistufiger<sup>[58]</sup> Abbau beobachtet. Der Abbau des HPMA Homopolymers beginnt laut Literatur<sup>[57-58]</sup> bei etwa 200 °C und der des HEMATMDI Homopolymers bei 250 °C. Der Verlauf der Messung in Abbildung 3-10 ähnelt stark dem des HEMATMDI Homopolymers<sup>[58]</sup>. Bei einer starken Phasenseparation während der Härtung wäre eine Linearkombination aus beiden Homopolymeren zu erwarten. Daher wird davon ausgegangen, dass beide Methacrylate im erhaltenen Polymernetzwerk statistisch verteilt vorliegen und während der Härtung keine Phasenseparation stattfindet.

### 3.3.3. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wird sowohl zur Charakterisierung als auch zur Verfolgung der Härtungsreaktion verwendet. Für die Härtungsverfolgung wird das Reaktionsharz in 100  $\mu$ l Aluminiumtiegel gefüllt und dann schnellstmöglich in das DSC-Messgerät überführt. Um das Einfüllen des Reaktionsharzes, vor allem bei gefüllten Proben, zu erleichtern, wird eine Vakuumhalterung (Abbildung 3-11) verwendet. Diese fixiert den Aluminiumtiegel und das Reaktionsharz kann direkt über die 5 ml Doppelspritze in den Tiegel gefüllt werden. Bei den gefüllten Proben ist der Auslass des statischen Mixers zu groß für ein direktes Füllen. Hier wird zunächst eine kleine Menge in eine Einweg-Aluschale gegeben und dann mit einem Spatel das gefüllte Reaktionsharz in den Tiegel überführt.



Abbildung 3-11: Vakuumhalterung für das Füllen von DSC-Tiegel. Der Tiegel wird durch Unterdruck gehalten, sodass gerade Reaktivsysteme mit hoher Viskosität gut eingefüllt werden können.

Die Zeit von Einfüllen bis Messstart wird mit einer Stoppuhr gestoppt und später auf die Zeit addiert, um die Reaktionszeit zu bestimmen. Als Messgerät wird ein Mettler-Toledo DSC 823e mit einem Intracooler verwendet. Die Bestimmung der zeitabhängigen Reaktionswärme erfolgt über eine isotherme Messung in Anlehnung an die DIN EN ISO 11357-5. Der Umsatz lässt sich aus Gleichung 46 berechnen.

$$U(t) = 1 - \frac{Q(t)}{Q_{\text{Gesamt}}} = 1 - \frac{\int_0^t \dot{Q} dt}{Q_{\text{Gesamt}}} \quad (46)$$

Hierfür wird die Gesamtreaktionswärme  $Q_{\text{Gesamt}}$  für einen vollständigen Umsatz benötigt. Diese kann unter anderem über die Standardreaktionsenthalpie der Doppelbindung von Methacrylaten ( $\Delta H_0 = 54,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  [59-60]), der Stoffmenge an Doppelbindung  $n_{\text{DB}}$  und der Probenmasse  $m$  berechnet werden (Gleichung 47). Sie wird in diesem Abschnitt als Gesamtreaktionswärme aus der Standardreaktionsenthalpie bezeichnet.

$$Q_{\text{Gesamt}} = \frac{\Delta H_0 \cdot n_{\text{DB}}}{m} \quad (47)$$

Eine alternative Möglichkeit ist die experimentelle Bestimmung der Gesamtreaktionswärme. Hier wurden zwei Methoden verwendet. In der ersten Methode wird die Gesamtreaktionswärme über ein Temperaturabtastverfahren nach DIN EN ISO 11357-5 bestimmt. Hierfür wurde nur Komponente B aus einer Reaktionsmischung eingesetzt. So startet die Reaktion erst bei einer Temperatur von über 60 °C (thermischer Zerfall von BPO) und es ist sichergestellt, dass die gesamte Reaktionswärme erfasst werden kann. Die Messung wurde mit einer Temperaturrampe von 5 K/min zwischen 20 und 120 °C durchgeführt. In Abbildung 3-12 ist die Messkurve zusammen mit der ermittelten Gesamtreaktionswärme zu sehen.

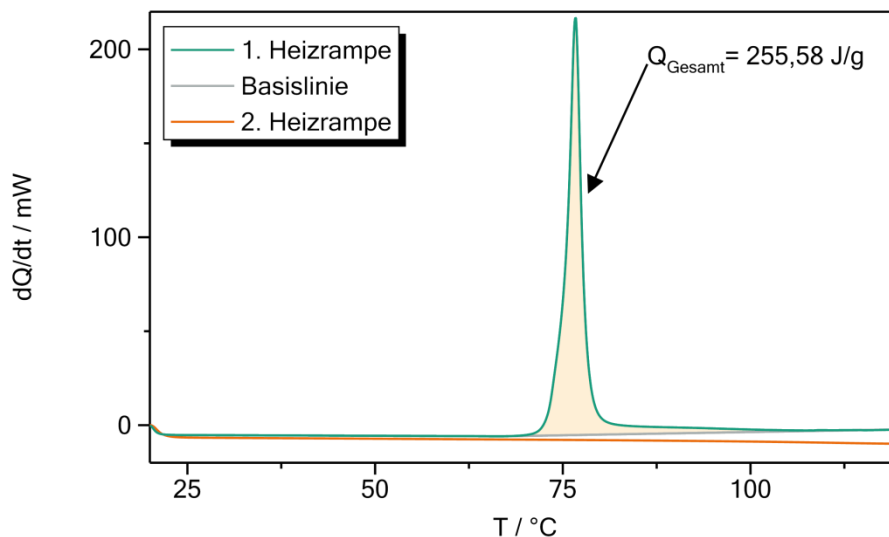


Abbildung 3-12: Experimentelle Bestimmung der Gesamtreaktionswärme über ein Temperaturabtastverfahren. Verwendet wurde Komponente B aus einer Reaktionsmischung der Ausgangsmischung mit  $c(\text{BPO})=116,4 \mu\text{mol/g}$ . Zur Kontrolle, dass die Reaktion vollständig abgelaufen ist, wurde im Anschluss eine 2. Heizrampe gemessen.

Um zu verifizieren, dass die Reaktion vollständig abgelaufen ist, wurde eine zweite Temperaturrampe gemessen. Diese zeigt keinen exothermen Vorgang und es kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion im ersten Heizschritt vollständig abgelaufen ist. Die experimentell bestimmte Gesamtreaktionswärme nach der ersten Methode beträgt 255,58 J/g und liegt damit aufgrund des unvollständigen Abreagieren aller Doppelbindungen etwas tiefer als die Gesamtreaktionswärme berechnet aus der Standardreaktionsenthalpie 279,99 J/g (für diese Reaktionsmischung).

In dieser Arbeit wird zur Bestimmung der Gesamtreaktionswärme eine von Dirk Lellinger<sup>[61]</sup> vorgeschlagene, zweite Methode verwendet. Hierzu werden nach der isothermen Härtung zwei identische Temperaturrampen gemessen. Dabei wird mit einer Heizrate von 5 K/min auf 60 °C geheizt und anschließend mit einer Kühlrate von 10 K/min wieder auf die isotherme Härtungstemperatur von 23 °C gekühlt (siehe Abbildung 3-13).

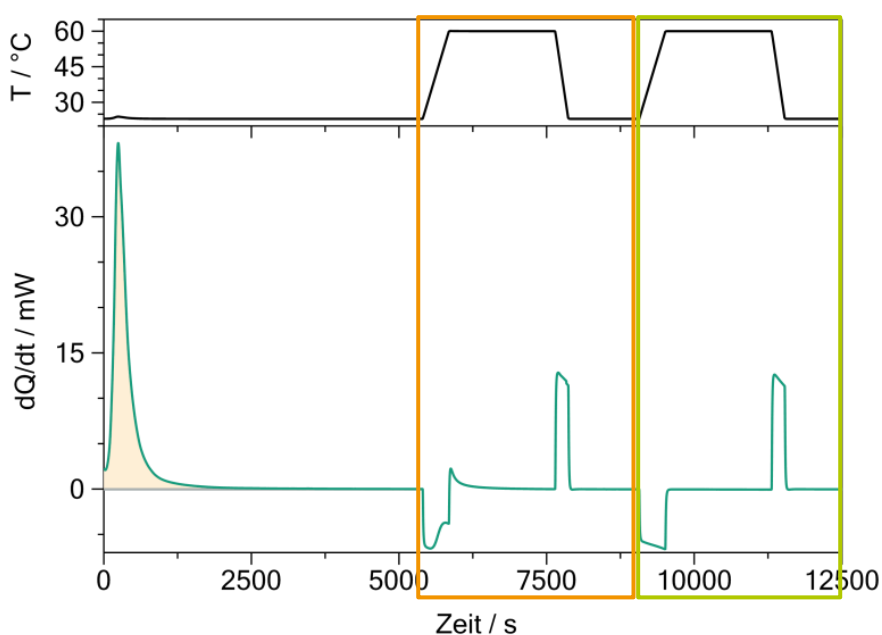


Abbildung 3-13: Darstellung des Messprogramms für die isothermen DSC-Messungen der Härtung mit anschließender Bestimmung der Gesamtreaktionswärme. Das Temperaturprogramm (oben) mit dem isothermen Bereich und den zwei Heizrampen (orangefarbener und grüner Kasten) und der Wärmestrom für die Ausgangsmischung mit  $c(\text{BPO})=59,5 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=64,8 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=16,93 \mu\text{mol/g}$  (unten).

Während der ersten Temperaturrampe setzt eine Nachhärtung ein. Da diese durch die Eigenschaften des Materials (wie z.B. die Wärmekapazität) überlagert werden, entfällt eine einfache Integration des Wärmestroms. Während der zweiten Temperaturrampe ist die

Nachhärtung bereits abgeschlossen und die Messkurve zeigt das Verhalten eines chemisch stabilen Materials. Unter der Annahme, dass sich das Material durch die Nachhärtung nicht signifikant in seinen thermischen Verhalten verändert, kann durch die Differenz der Heizkurven eine Wärmestromkurve erhalten werden, welche nur Beiträge der Nachhärtung beinhaltet. In Abbildung 3-13 ist exemplarisch eine Messkurve mit diesem Verfahren abgebildet.

Im isothermen Bereich ist der exotherme Reaktionspeak zu sehen. Anschließend sind die Wärmeströme während der beiden Temperaturrampen mit der Nachhärtungswärme in der ersten Temperaturrampe und der Wärmestrom der vollständig gehärteten Probe zu sehen. In Abbildung 3-14 ist die Differenz der beiden Temperaturrampen dargestellt. Es zeichnet sich zunächst ein kleiner endothermer Bereich ab, bevor die exothermen Reaktionswärme der Nachhärtung zu sehen ist. Der endotherme Bereich könnte beispielsweise durch verdampfen einer flüchtigen Komponente zustande kommen. Zur Bestimmung der Reaktionswärme der Nachhärtung wird dieser, wie auch in Abbildung 3-14 dargestellt, mitintegriert. Diese Vorgehensweise wurde aus praktischen Gründen gewählt und kann zu Fehlern führen.

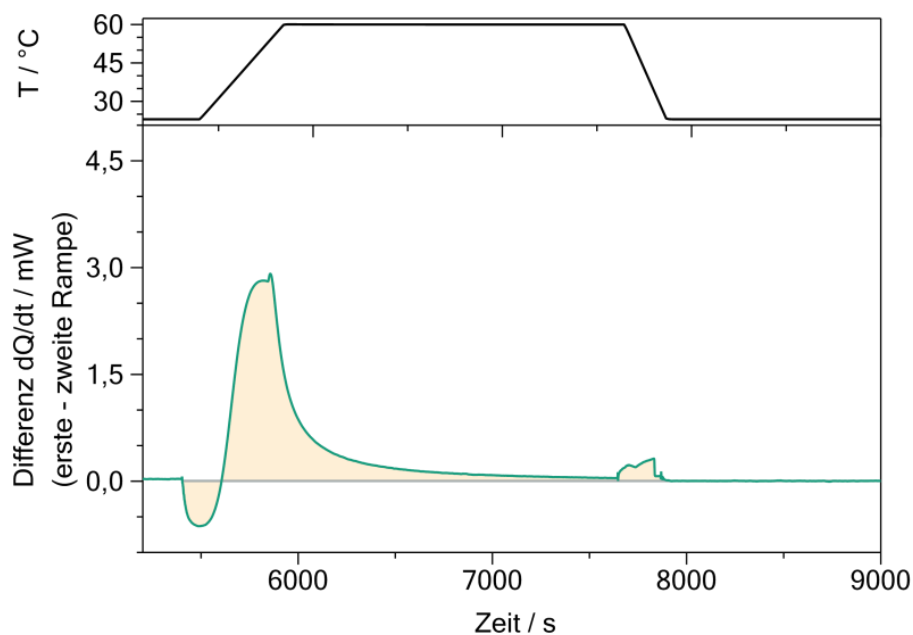


Abbildung 3-14: Differenz des Wärmestroms aus der ersten- und der zweiten Heizrampe zum Bestimmen der Nachhärtewärme aus der Messung mit der Reaktionsmischung in Abbildung 3-13 (eingefärbter Bereich).



Für die Berechnung der Umsatzkurve mit der Gesamtreaktionswärme aus der Standardreaktionsenthalpie oder der Gesamtreaktionswärme aus der ersten Methode ist die exakte Kenntnis der Probeneinwaage und Konzentration der reaktiven Gruppen in der Reaktionsmischung notwendig. Bei der zweiten Methode ist diese Kenntnis nicht erforderlich. Die Einwaage geringer Mengen, wie für die DSC-Messungen üblich, ist stark fehlerbehaftet. Bei industriellen Reaktionsharzen kommen oft Methacrylate mit einer Molmassenverteilung zum Einsatz, bei denen die exakte Konzentration an reaktiven Gruppen nicht bekannt ist. Hierfür ist die beschriebene, zweite Methode besonders geeignet. In dieser Arbeit ist die Konzentration der reaktiven Gruppen bekannt und so können die Methoden verglichen werden.

Zunächst wurden mehrere Vergleichsmessungen durchgeführt und die Umsatzkurve berechnet. Dabei wurde immer dieselbe Reaktionsmischung (37,5 % HPMa und 62,5 % HEMATMDI mit den Konzentrationen an  $c(\text{BPO})=59,5 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=64,8 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=16,93 \mu\text{mol/g}$ ) verwendet. Die Umsatzkurve wurde nach der zweiten Methode und über Gesamtreaktionswärme aus der Standardreaktionsenthalpie berechnet. In Abbildung 3-15 sind die Umsatzkurven zu sehen. Zusätzlich ist als Orientierungshilfe der Endumsatz, der mit Hilfe der FTIR-ATR-Spektroskopie ermittelt wurde, eingezeichnet.

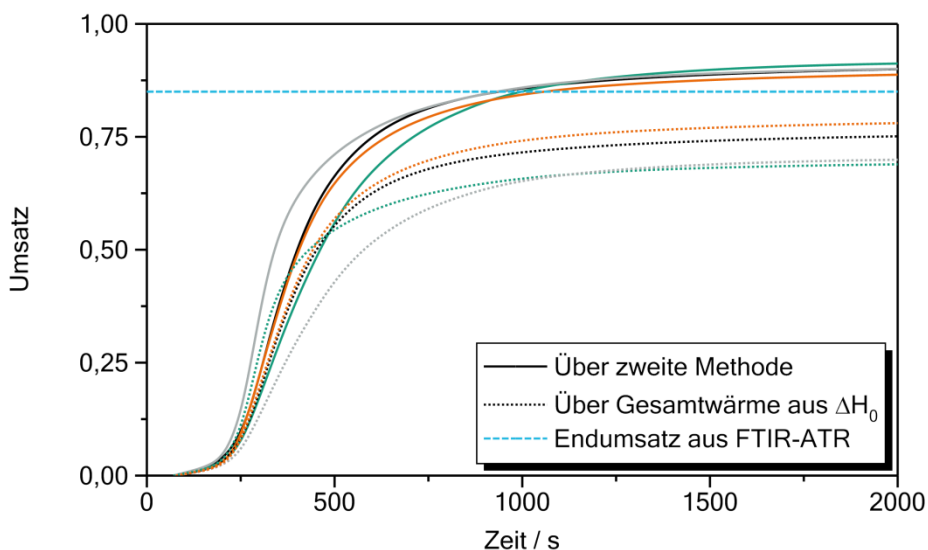


Abbildung 3-15: Reproduzierbarkeit der Umsatzkurven. Bestimmt über die Reaktionswärme der Nachhärtung (durchgängige Linie) und über die Gesamtreaktionswärme aus der Standardbildungsenthalpie (gepunktete Linie). Zusätzlich ist der Endumsatz aus der FTIR-ATR-Messung eingezeichnet (gestrichelte Linie). Es wurde die Ausgangsmischung mit  $c(\text{BPO})=59,5 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=64,8 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=16,93 \mu\text{mol/g}$  verwendet.

Es ist gut sehen, dass die Umsatzkurven aus der zweiten Methode eine geringere Abweichung untereinander zeigen und zusätzlich näher am Endumsatz der FTIR-ATR-Messungen sind. Die Umsatzkurven, die aus der Gesamtreaktionswärme über die Standardreaktionsenthalpie berechnet wurden, zeigen untereinander eine größere Streuung. Zusätzlich liegt der Endumsatz deutlich niedriger im Vergleich zum Endumsatz aus der FTIR-ATR-Messung.

Dabei wurde davon ausgegangen, dass mit einer Nachhärtung bei 60 °C die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Zur Überprüfung wurden zusätzliche Messungen wie in Abbildung 3-13 mit Temperaturrampen auf 90 °C und 120 °C durchgeführt. Zusätzlich wurde eine Heizrate von 10 K/min getestet. Wie in Abbildung 3-16 zu sehen ist, zeigen die verschiedenen Nachhärtetemperaturen im Temperaturprogramm keinen signifikanten Unterschied auf den Verlauf der Umsatzkurve. Die schnellere Heizrampe von 10 K/min zeigt ebenfalls nur eine geringe Auswirkung auf die Messung.

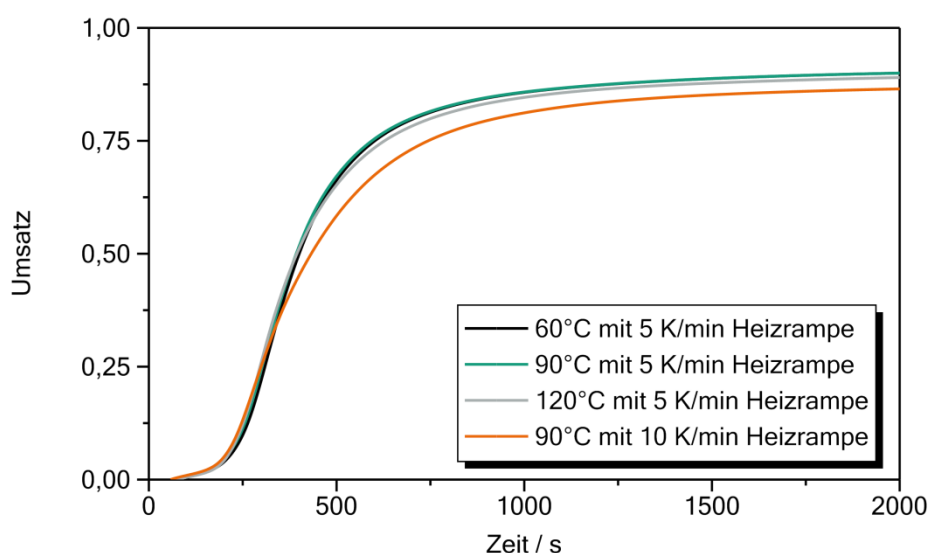


Abbildung 3-16: Vergleich von Messungen mit der zweiten Methode (Reaktionswärme aus Nachhärtung im Anschluss) bei verschiedenen Nachhärtetemperaturen und einer schnelleren Heizrampe an der Ausgangsmischung mit  $c(\text{BPO})=59,5 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=64,8 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=16,93 \mu\text{mol/g}$  verwendet.

In Abbildung 3-17 sind die Gesamtreaktionswärmen für die Reaktionsmischung vergleichend dargestellt. Die nach der zweiten Methode ermittelten Gesamtreaktionswärmen weisen eine gewisse Streuung auf, die z.B. auf Fehler in der Einwaage oder in der Integration der Nachhärtung zurückgeführt werden können. Insgesamt liegen diese aber im Bereich der in der ersten Methode und aus der Standardreaktionsenthalpie ermittelten Gesamtreaktionswärme.

Für alle weiteren Messungen in dieser Arbeit wurden daher die zweite Methode mit einer Heizrampe von 5 K/min und eine Nachhärtetemperatur von 60 °C gewählt.

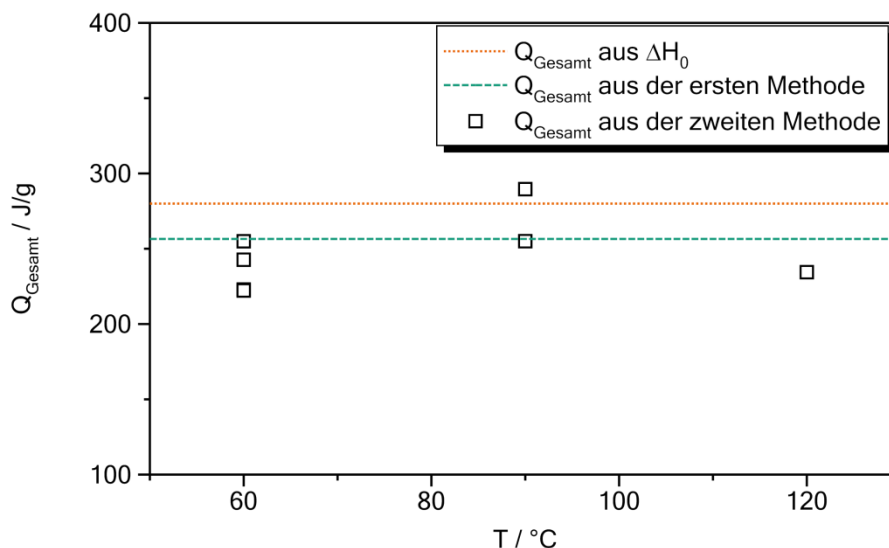


Abbildung 3-17: Vergleich der Gesamtreaktionswärme bei verschiedenen Nachhärtetemperaturen der zweiten Methode (Punkte) an der Ausgangsmischung mit  $c(\text{BPO})=59,5 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=64,8 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=16,93 \mu\text{mol/g}$ . Zusätzlich sind die Gesamtreaktionswärmen aus der ersten Methode und aus der Standardreaktionsenthalpie dargestellt (Linien).

### 3.3.4. Gelpermeationschromatographie

Alle gehärteten Zusammensetzungen mit dem Methacrylat HEMATMDI sind vernetzt und deshalb nicht in Tetrahydrofuran (THF) löslich. Um niedermolekulare oder nicht vernetzte Bestandteile aus den Proben zu lösen, wurden diese für 72 h in THF eingelegt. Das Gemisch wurde mit einem  $0,45 \mu\text{m}$  Spritzenfilter filtriert, um nicht gelöste Bestandteile zu entfernen und anschließend abgedampft. Der Rückstand wurde gewogen und wieder in THF gelöst. Dabei wurde eine Massenkonzentration von 2 g/l hergestellt. Zusätzlich wurden die Methacrylate HEMATMDI und HPMA mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht.

Für die Messungen mittels GPC wird ein Agilent 1100 Series HPLC System der Firma Agilent Technologies (Waldbronn) verwendet. Dieses besteht aus dem Entgaser (G1379A), einer quaternäre Pumpe (G1311A), einem automatischen Probengeber (G1313A), einen UV-Detektor (G1314A) bei 254 nm und einen Brechungsindexdetektor (RI-Detektor, G1362A). Es wird ein Säulenthermostat Jetstream 2 Plus verwendet, der auf 35 °C temperiert wird. Der

---

Säulensatz besteht aus drei Säulen: Agilent-PLgel-MIXED-D, Agilent-OligoPore und PL-OligoPore, (0,78x30cm) und einer PLgel-Vorsäule. Als Eluent wird THF verwendet. Die Flussrate beträgt 1 ml/min. Die Kalibration erfolgte mit Polystyrol -(PS)-Standards der Firma Agilent im Molekulargewichtsbereich 162-3242000 g/mol. Die Probenkonzentration und das injizierte Probenvolumen liegen bei 2 g/l und 100  $\mu$ l.

### 3.3.5. Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)

Zur mechanischen Charakterisierung der gehärteten Proben wurden die Reaktionsharze in Formen aus Teflon gefüllt und in dieser bei Raumtemperatur gehärtet. Die so erhaltenen Stäbchen mit den Maßen von etwa 50 x 10 x 2 mm wurden bei 130 °C für eine Stunde nachgehärtet. So wird eine Nachhärtung der Probe während der Messung verhindert. Für die Erstellung der Masterkurven wird ein ARES-Rheometer der Firma Rheometric Scientific mit einem LN2 Temperaturcontroller verwendet. Als Software wird Orchestrator von TA-Instruments verwendet. Es wird in einem Temperaturbereich von -40 bis 160 °C in 5 K Schritten jeweils ein Frequenzspektrum mit Frequenzen von 0,0631 bis 39,8108 Hz mit 10 Messpunkten pro Dekade aufgenommen (entspricht  $10^{-1,2}$  Hz bis  $10^{1,6}$  Hz). Dies ist der maximale Frequenzbereich des verwendeten ARES-Rheometers, um verlässliche Werte zu erhalten.

Die Ausgangssubstanzen (HEMATMDI und HPMA) sowie die Mischung aus beiden werden in paralleler Plattengeometrie gemessen. Um eine Reaktion zu verhindern wurden diese ohne Reaktivzusätze verwendet. Hierfür kamen parallele Platten mit 25 mm Durchmesser zum Einsatz. Es wurde der gleiche Frequenzbereich wie bei den gehärteten Proben untersucht. Lediglich der Temperaturbereich wurde angepasst (-90 °C bis 30 °C). Die Konstruktion der Masterkurve wurde mit Hilfe des Programms Altaxo<sup>[62]</sup> durchgeführt. Dabei wurden für gehärtete Proben die erhaltenen Kurven vom Realteil des Schubmoduls einbezogen und hieraus die Verschiebungsfaktoren bestimmt. Bei den Ausgangssubstanzen wurden die Verschiebungsfaktoren gleichzeitig aus Real- und Imaginärteil des Schubmoduls bestimmt. Dies hat sich durch einfaches Testen als sinnvollste Vorgehensweise ergeben.

Die DMA wurde bei einigen Proben zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur verwendet. Hier wird bei einer Frequenz von 1 Hz die Probe mit einer Temperaturrampe von 2 K/min im Bereich der Glasübergangstemperatur aufgeheizt und auch wieder abgekühlt. Als Probengeometrie wird, wie auch bei den Messungen zur Konstruktion der Masterkurven, die

---

Stäbchengeometrie benutzt. Für die Ausgangssubstanzen wurde die 25 mm parallele Plattengeometrie verwendet.

Zur zeitlichen Verfolgung der Modulwerte während der Härtung wurde eine besondere Messgeometrie<sup>[61]</sup> gewählt. Das Messen zwischen 25 mm Platten in paralleler Plattengeometrie funktioniert nur zu Beginn der Härtungsreaktion, da das gehärtete Material zu fest wird und der Drehmomentsensor in dieser Geometrie keine zuverlässigen Werte mehr liefert. Da in dieser Arbeit vor allem der Verlauf in der Mitte der Reaktion und am Ende der Reaktion von Interesse ist, wurde das Reaktionsharz in einen 8 mm Silikonschlauch gefüllt. Dieser befindet sich im Messgerät zwischen zwei 8 mm Platten und besitzt eine Länge von etwa 10-15 mm. Um ein anflanschen des Silikonschlauchs an die Plattengeometrie zu ermöglichen, wurden Platten mit einer zylindrischen Verlängerung verwendet (Abbildung 3-18). Zum Einfüllen der Reaktionsmischung wurde der Silikonschlauch zunächst an der unteren Platte mit Hilfe eines Schrumpfschlauchs oder Metalldrahtes fixiert. Die Reaktionsmischung kann dann von oben direkt aus dem Mischer der Doppelspritzen in den Schlauch gefüllt werden. Anschließend werden die Platten zusammengefahren. Die obere Platte besitzt in der Mitte eine Durchbohrung (1 mm Durchmesser), sodass überschüssiges Material entweichen kann. Dieser Aufbau ist in Abbildung 3-18 zu sehen.

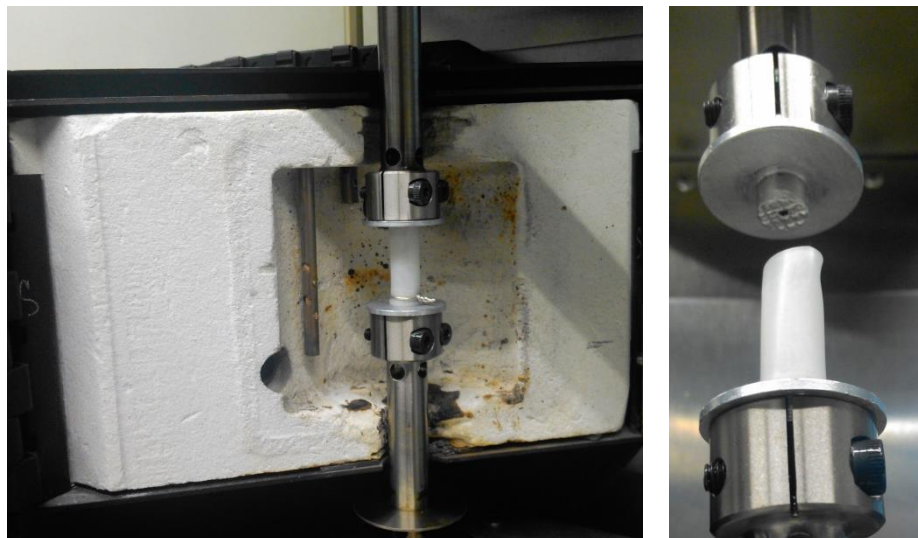


Abbildung 3-18: Messgeometrie mit 8 mm Platten und Silikonschlauch, zur Verfolgung des gesamten Härtungsverlaufes. Die obere Platte besitzt eine 1 mm Bohrung um überschüssiges Material beim Zusammenfahren der Platten abzuführen (rechts).

Zusätzlich sind die 8 mm Platten angeraut, damit ein lösen der Probe während der Messung verhindert wird. Sobald der Gasstromofen des ARES-Rheometers geschlossen ist, wird die Messung gestartet. Die Zeit von Einfüllen bis zum Messstart wird mit einer Stoppuhr gestoppt und zur Bestimmung der Reaktionszeit später auf die Messzeit addiert. Es wurde bei einer Frequenz von 1 Hz gemessen. Dabei wurde die Auslenkung variabel an das gemessene Drehmoment der Probe angepasst. Auch der Abstand der Platten zwischen dem Silikonschlauch wurde nachgeregelt, da sich das Volumen während der Reaktion verringert.

Durch den Silikonschlauch sind die Modulwerte zu Beginn der Reaktion zwar verfälscht, jedoch ist dieser Fehler nach Einsetzen des reaktionsgetriebenen Glasübergangs vernachlässigbar, da der Modul der Reaktionsmischung dann um mehrere Größenordnungen ansteigt. Dieser Kompromiss ermöglicht ein Messen bis zur vollständigen Härtung. Sind Messwerte für den Beginn der Reaktion (z.B. Gelation) erforderlich, ist eine zusätzliche Messung mit Einwegplatten nötig. Beide Messungen können, wenn auch mit Fehlern, zusammengefügt werden. In Abbildung 3-19 sind vergleichend zwei Messungen an der Ausgangsmischung mit  $c(\text{BPO})=77,8 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=86,0 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=21,22 \mu\text{mol/g}$  zu sehen. Dieses wurde zwischen zwei 25 mm Platten und im Silikonschlauch gemessen.

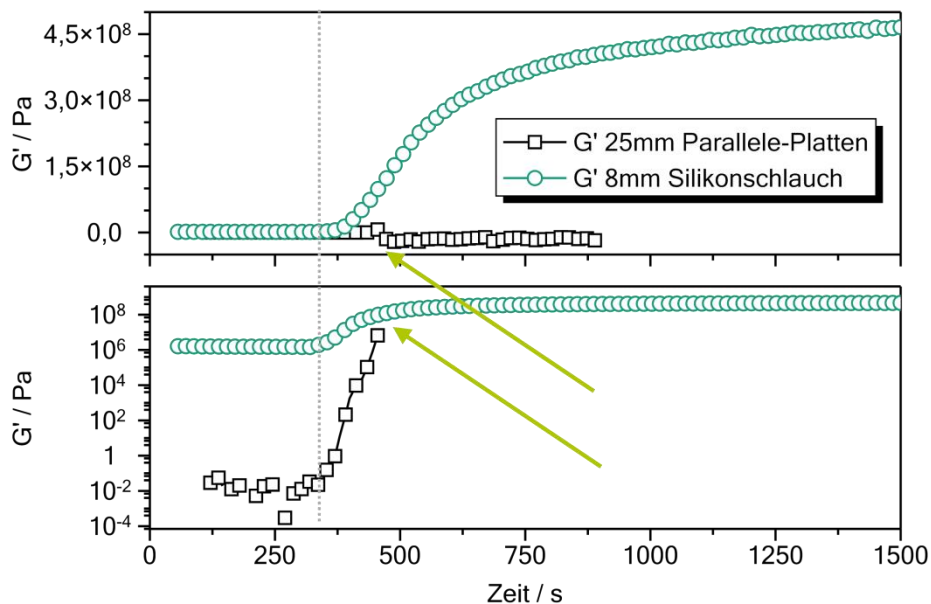


Abbildung 3-19: Vergleich von Messungen der Ausgangsmischung mit  $c(\text{BPO})=77,8 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=86,0 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=21,22 \mu\text{mol/g}$  zwischen zwei 25 mm Platten und im 8 mm Silikonschlauch. Vor 420 s liefert die Messung mit 25 mm Platten verlässliche Ergebnisse. Für den späteren Verlauf ist das gehärtete Material aber zu steif (siehe Pfeil). Zur Verdeutlichung ist die Y-Achse in der oberen Abbildung linear und in der unteren Abbildung logarithmisch dargestellt.

---

Um die Unterschiede der beiden Messgeometrien deutlich zu machen, sind die Ergebnisse mit linearer und logarithmischer Y-Achse dargestellt. Das Harz beginnt bei etwa 380 Sekunden zu härten. Bei etwa 420 Sekunden hat die Messung mit den 25 mm Platten ihr Limit erreicht und liefert keine Sinnvollen Messwerte mehr. Die Messung im Silikonschlauch liefert in diesem Bereich durch den Schlauch verfälschte Werte. Wie durch die graue Markierung in Abbildung 3-19 zu erkennen ist, beginnen die Modulwerte bei beiden Messungen nach der gleichen Zeit zu steigen. In der linearen Darstellung des Moduls sind die Abweichungen zu Beginn der Härtung kaum sichtbar. Um die Verfestigung beim Durchlaufen des Glasübergangs und die Spätphase der Reaktion besser verfolgen zu können ist daher die Messung im Silikonschlauch besser geeignet. Bei der Interpretation ist darauf zu achten, dass die Anfangswerte durch den Modul des Silikonschlauchs verfälscht sind.

### **3.3.6. Dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS)**

Für die Verfolgung des Härtungsverlaufes mit Hilfe der dielektrischen Relaxationsspektroskopie (DRS) wird ein Alpha-Analyser der Firma Novocontrol verwendet. Als Messzelle für die Ausgangsmischung bzw. für gehärtete Proben wird eine „Active Sample Cell“ des Typs ZGS eingesetzt und für die Temperierung wird ein Temperaturcontroller QUATRO der Firma Novocontrol verwendet. Für die Untersuchung der gehärteten Proben wurde das Harz zwischen zwei Glasplatten gehärtet. Dabei wurden Abstandshalter verwendet, damit die Probe nach der Härtung eine konstante Dicke von etwa 150  $\mu\text{m}$  hat. Nach eine Stunde bei Raumtemperatur, wurde die Probe für eine weitere Stunde bei 130 °C in einen Ofen nachgehärtet. Hierdurch soll wiederum verhindert werden, dass bei der nachfolgenden Messung Materialveränderungen eintreten. Die so erhaltene Probenscheibe wurde für die Messung zwischen zwei Messingplatten platziert. Damit eine gute elektrische Kontaktierung zwischen den Messingplatten und der Probe gegeben ist, wurde die Oberfläche der Probe mit einer dünnen Schicht aus Gold besputtert. Es wurde nur der Bereich der Probe besputtert, auf dem die Messingplatte liegt. Hierfür wurde die Probe in eine Halterung gespannt, sodass nur ein runder Ausschnitt mit 20 mm Durchmesser besputtert wird. Als Messingplatten kommen eine große mit 40 mm Durchmesser und eine kleinere Deckplatte mit 20 mm Durchmesser zum Einsatz. Die so vorbereitete Probe wurde in die Messzelle eingesetzt und dann auf die gewünschte Temperatur gebracht. Es wurden dann Frequenzspektren zwischen 0,01 Hz und 10 MHz bei ausgewählten Temperaturen aufgenommen. Für die gehärtete Probe wurden Temperaturen von -40 °C bis 160 °C mit einem Abstand von maximal 15 K gewählt. Bei den Ausgangssubstanzen wurde ein Temperaturbereich von -120 °C bis 20 °C untersucht. Das



Vorbereiten der Proben ist hier deutlich einfacher. Es wurde an drei Stellen am Rand der kleinen Messingplatte ein Abstandshalter aus Glas (Dicke etwa  $150\text{ }\mu\text{m}$ ) gelegt und die Ausgangssubstanzen wurden auf die untere Platte aufgebracht und mit der oberen Platte abgedeckt. Die Probe befindet sich dann während der Messung zwischen den Platten. Als Messsoftware kommt die Software WinDETA von Novocontrol zum Einsatz, welche die Messdaten aufzeichnet und diese nach Eingabe der Leerkapazität des Plattenkondensators in die komplexe Permittivität umrechnet.

Zur zeitlichen Verfolgung der Reaktion ist dieser Aufbau eingeschränkt verwendbar. Trotz spezieller Abstandshalter, die das Einfüllen erleichtern und beschleunigen, entstanden immer wieder Lufteinschlüsse zwischen den Messingplatten, welche die Kapazität verfälschen (Abbildung 3-20). Außerdem ist der Zeitaufwand vom Einfüllvorgang zum Messstart sehr lang, sodass Proben mit geringer Induktionszeit nicht messbar sind. Zusätzlich kann es durch die Reaktionsschwindung dazu kommen, dass der elektrische Kontakt zwischen Messingplatte und Probe verloren geht.

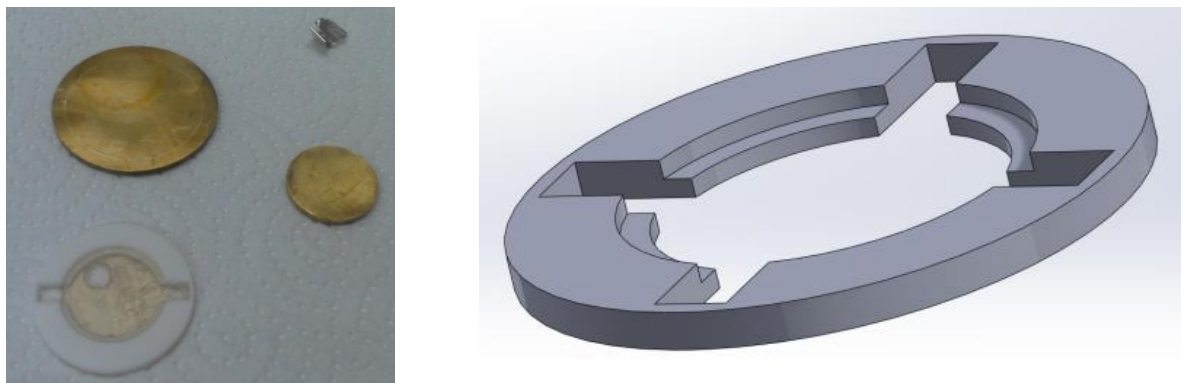


Abbildung 3-20: DRS Messungen im Plattenkondensator mit Abstandshalter (rechts). Dennoch entstehen häufig Lufteinschlüsse wie im linken Bild zu sehen ist.

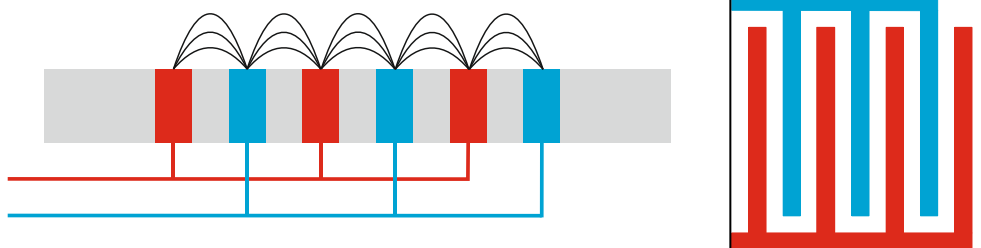


Abbildung 3-21: Schematischer Aufbau eines IDEX-Sensors. Der Verlauf der Feldlinien im Querschnitt (links) und die Draufsicht auf den Sensor (rechts).



Aus diesen Gründen wurde eine neu konzipierte Messzelle verwendet. Diese basiert auf einen INDEX-Sensor (Vertrieb durch die Firma NETZSCH Gerätebau GmbH). Der INDEX-Sensor besitzt zwei ineinandergreifende Kammelektroden, die auf einem inerten Substrat aufgebracht sind. In Abbildung 3-21 ist der schematische Aufbau sowie der schematische Verlauf der elektrischen Feldlinien zu sehen. An den Sensor wurden zwei kurze Anschlussdrähte angelötet und dieser wurde mit Cyanacrylat-Klebstoff auf den Boden einer Kunststoffwanne als Einwegzelle geklebt (Abbildung 3-22). Die Kunststoffwannen wurden mit einem 3D-Lasersinterdrucker des Fraunhofer LBF hergestellt und bestehen aus Polyamid 12. Die so erstellte Messzelle wird in einen Aluminiumblock platziert, der mit Hilfe eines Thermostaten auf die gewünschte Temperatur geregelt wird. Das Reaktionsharz kann dann direkt in die Kunststoffwanne gefüllt werden, ohne dass eine lange Verzögerung zwischen Einfüllen und Start der Messung entsteht. Der gesamte Aufbau befindet sich in einer Einhausung, welche mit trockener Druckluft gespült wird, um Messeffekte aufgrund von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abbildung 3-22 zu sehen.

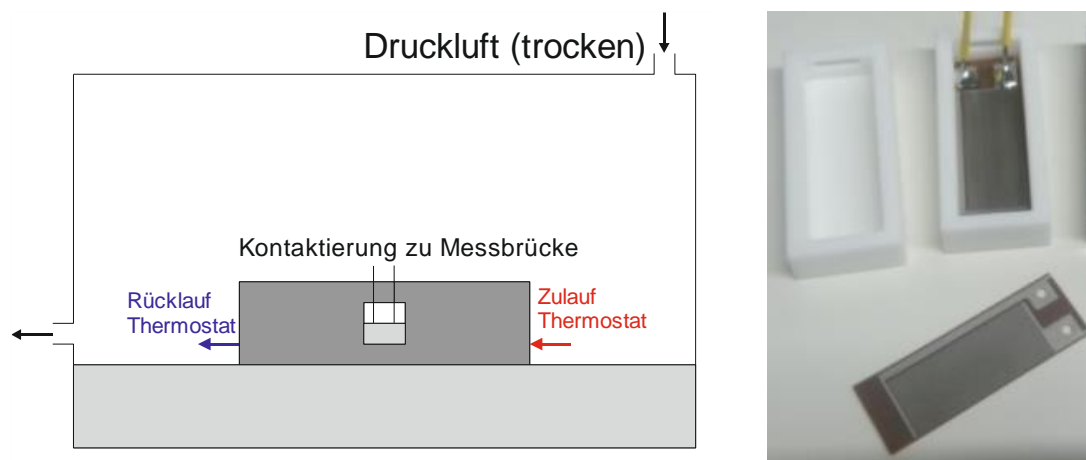


Abbildung 3-22: Schematische Darstellung des gesamten Messaufbaus für die DRS (links) sowie die vorbereitete Kunststoffwanne mit und ohne INDEX-Sensor (rechts).

Die beiden Kontakte des INDEX-Sensors sind mit einem ZG4 Interface von Novocontrol verbunden. Dabei ist die Verkabelung bis kurz vor dem Sensor mit vier geschirmten Kabeln realisiert (Vierdrahtmessung) um Effekte durch den Leitungswiderstand und elektromagnetischer Strahlung zu minimieren. Die Messung erfolgt wiederum mit der Software WinDETA, wobei diesmal die komplexe Impedanz  $Z^*$  aufgenommen wird. Die komplexe dielektrische Permittivität  $\epsilon^*$  lässt sich dann nach Gleichung 48 berechnen.

$$\varepsilon_{Probe}^* = \frac{1}{C_0 i \omega} \cdot \left( \frac{1}{Z_{Gesamt}^*} - \frac{1}{Z_{Leer}^*} + C_0 i \omega \right) \quad (48)$$

Die Auswertung erfolgt mit Hilfe des Programms Altaxo<sup>[62]</sup>. Für die äquivalente Leerkapazität des IDEX-Sensors bezogen auf einen fiktiven Plattenkondensator ( $C_0 = \frac{A}{d} \cdot \varepsilon_0$ ), wird ein A/d Verhältnis von 0,8 m (Herstellerangabe) verwendet.

Die Messung wurde vor dem Einfüllen der Probe gestartet und mindestens ein Frequenzzyklus abgewartet, bevor die Probe eingefüllt wurde. Damit ist sichergestellt, dass die Impedanz der leeren Messzelle  $Z_{Leer}^*$  durch das Messgerät erfasst wurde. Dann wurde die Probe in die Messzelle eingefüllt. Die Zeit muss hierbei nicht gestoppt werden, da sich die Messdaten sofort ändern und damit der Einfüllzeitpunkt in den Messdaten sichtbar ist. Es wurde bei Frequenzen von 1 KHz, 10 KHz, 100 KHz und 1 MHz gemessen. Dabei wurden die Messpunkte bis 4000 Sekunden permanent aufgezeichnet. Anschließend wurden bis insgesamt 60.000 Sekunden noch 6 weitere Messpunkte aufgenommen.

### 3.3.7. Ultraschallmessungen kombiniert mit Nahinfrarotspektroskopie

Für die spätere Modellierung des viskoelastischen Verhaltens während der Härtung ist es wünschenswert, die mechanischen Eigenschaften nicht nur in Abhängigkeit der Zeit zu kennen, sondern auch in Abhängigkeit vom chemischen Umsatz der Doppelbindung zur Verfügung zu haben. Hierfür wird ein eigenentwickelter Messaufbau verwendet, der es ermöglicht an derselben Probe gleichzeitig den Umsatz über Nahinfrarotspektroskopie (NIR-Spektroskopie) und den Longitudinalwellen- und Schubmodul aus Ultraschallmessungen (US-Messungen) zu bestimmen. Hierfür wird ein Ultraschallreflexionsverfahren<sup>[63-65]</sup> verwendet, das im Folgenden erläutert wird.

Das Messprinzip des Ultraschallreflexionsverfahrens beruht auf den Unterschied der akustischen Eigenschaften zwischen einer Verzögerungsstrecke und der Probe. Dabei wird mit Hilfe eines Ultraschallwandlers, welcher sowohl eine longitudinale als auch eine transversale Welle erzeugen kann, ein Impuls in der Verzögerungsstrecke erzeugt (siehe Abbildung 3-23). Dieser wird an der Grenzfläche zwischen Verzögerungsstrecke und Probe reflektiert. Das Echo bzw. der Echozug wird im Impulsreflexionsverfahren vom Wandler in ein elektrisches Signal umgewandelt und anschließend digitalisiert und durch eine Software ausgewertet.<sup>[51, 64, 66]</sup>

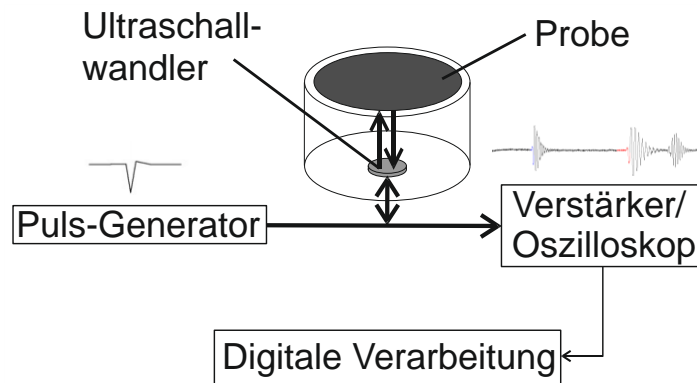


Abbildung 3-23: Schematischer Aufbau der Ultraschallreflexionsmessung.

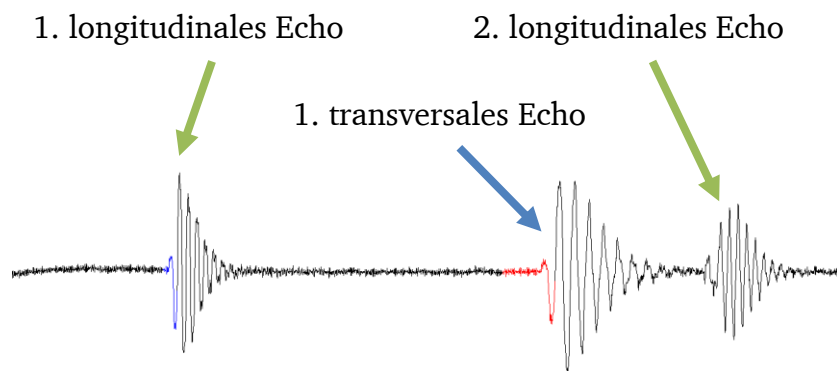


Abbildung 3-24: Empfangene longitudinale und transversale Schallechos.

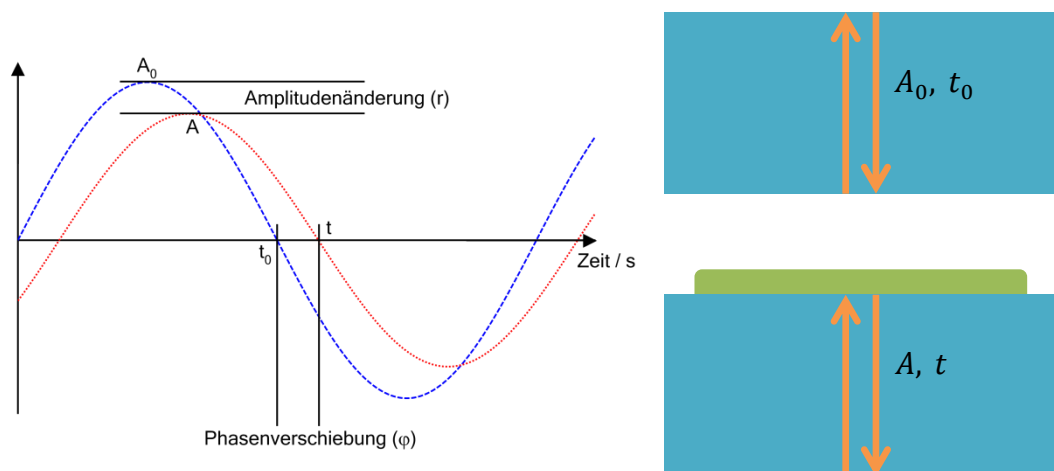


Abbildung 3-25: Auswertung der Amplitude und der Phasenverschiebung anhand des ersten Reflexionsechos.

Aufgrund der unterschiedlichen Laufzeit von Longitudinal- und Transversalwellen kommen beide Impulse zeitlich getrennt am Wandler an (Abbildung 3-24). Mit Hilfe von Software werden die jeweiligen Echozüge für das erste Longitudinale und das erste transversale Echo zur weiteren Auswertung getrennt. Die getrennten Echos werden Fouriertransformiert und damit in ein Amplituden- und Phasenspektrum überführt. Zur weiteren Auswertung wird nur die für den Wandler spezifische Resonanzfrequenz für die longitudinale bzw. transversale Welle verwendet. Die folgenden Grundlagen der Auswertung werden stellvertretend für einen Wellentyp beschrieben. Zunächst werden die Anfangsamplitude  $A_0$  und eine Anfangsphase  $t_0$  der Welle bei der Reflexion an Luft (ohne Probe) bestimmt (Abbildung 3-25). Anschließend wird die Probe aufgetragen. Die Probe verändert die Amplitude der reflektierten Welle  $A$  und führt zu einer Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  (siehe Abbildung 3-25 und Gleichung 49a bzw. 49b).

$$r = \frac{A}{A_0} \quad (49a)$$

$$\Delta\varphi = \Delta t \cdot \omega \quad (49b)$$

Der komplexe Reflexionskoeffizient  $r^*$  zwischen akustischer Verzögerungsstrecke und Probe berechnet sich nach Gleichung 50.<sup>[51, 66-67]</sup>

$$r^* = r \cdot \exp(-i\Delta\varphi) = \frac{Z_S^* \cdot \cos(\theta) - Z_Q^* \cdot \cos(\theta')}{Z_S^* \cdot \cos(\theta) + Z_Q^* \cdot \cos(\theta')} \quad (50)$$

Dabei stellt  $Z_S^*$  die komplexe akustische Impedanz der Probe dar und  $Z_Q^*$  die komplexe akustische Impedanz der Verzögerungsstrecke. Der Einfallswinkel  $\theta$  bzw.  $\theta'$  beträgt in diesem Aufbau  $0^\circ$ . Die akustische Impedanz der Verzögerungsstrecke wird als verlustfrei angenommen und ergibt sich aus deren Dichte und der Schallgeschwindigkeit:  $Z_Q = c_Q \cdot \rho_Q$ . Es ergibt sich Gleichung 51 für die komplexe akustische Impedanz  $Z_S^*$  der Probe.

$$Z_S^* = Z_Q \cdot \cos(\theta) \frac{1 - r^2 + i2r \cdot \sin(\Delta\varphi)}{1 + r^2 + 2r \cdot \cos(\Delta\varphi)} \quad (51)$$

Schließlich kann aus dem Real- und Imaginärteil der komplexen akustischen Impedanz der Speicher- und Verlustanteil der Moduln berechnet werden (Gleichung 52a bzw. 52b).<sup>[51, 66-67]</sup>

$$G' = \frac{Z_S(Re)^2 - Z_S(Im)^2}{\rho} \quad (52a)$$

$$G'' = \frac{2 \cdot Z_S(Re) \cdot Z_S(Im)}{\rho} \quad (52b)$$

Im Weiteren werden  $G'$  und  $G''$  sowie  $L'$  und  $L''$  für den Real- und Imaginärteil des komplexen Longitudinalwellenmoduls  $L^*$  bzw. des komplexen Schubmoduls  $G^*$  verwendet. Aus der longitudinalen Welle wird der Longitudinalwellenmodul  $L$  und aus der transversalen Welle der Schubmodul  $G$  erhalten.

Für die Ultraschallmessung der Modulwerte wird eine eigene Entwicklung aus dem Fraunhofer LBF (ehemals DKI) eingesetzt.<sup>[63-64]</sup> Diese besteht aus einem Glaszylinder aus F7-Glas. Dessen Unterseite ist mit einer leitfähigen Metallschicht (Chrom oder Gold) beschichtet. Hier wird mit einem Cyanacrylat-Klebstoff ein Ultraschallwandler mit 1 cm Durchmesser aus Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ), dessen Seiten mit einer Goldschicht beschichtet sind, geklebt. Die Klebeschicht muss dabei sehr dünn sein, damit die elektrische Leitung zwischen Ultraschallwandler und der leitfähigen Schicht des Glaszylinders gegeben ist. Die freie Seite des Ultraschallwandlers wird über eine Feder mit einer Anschlussbuchse im Gehäuse Verbunden. Die verklebte Seite wird über die leitfähige Schicht und von dort mit drei kleinen Goldfedern an das Aluminiumgehäuse angeschlossen. Der Glaszylinder ist über drei Madenschrauben, die jeweils mit einem Gummistößel versehen sind, im Gehäuse fixiert. In Abbildung 3-26 ist eine in Einzelteile zerlegte Ultraschallmesszelle zu sehen.



Abbildung 3-26: Teile der zerlegten Ultraschallmesszelle. Der F7-Glaszylinder mit leitfähiger Beschichtung und aufgeklebtem Ultraschallwandler (Links), das Gehäuse für den Glaszylinder (Mitte) sowie die Bodenplatte mit Feder zur Kontaktierung und PT100 Thermofühler (Rechts).

Da derselbe Ultraschallwandler für die Impulserzeugung und für das Empfangen des Echos verwendet wird, ist die Anschlussbuchse mit dem Pulsgeber und dem Empfänger über eine Schutzschaltung verbunden. Zur Impulserzeugung und für den Echoempfang wird eine US-Ultratek PCI-UT3100 Einschubkarte verwendet. Zur Digitalisierung wird das Signal an eine Acquiris U1069A DP235 Digitizer Einschubkarte weitergeleitet. Die Ultraschallmesszelle befindet sich in einem Aluminiumblock, der mit einer temperierten Flüssigkeit aus einem Thermostaten durchflossen wird. In der Ultraschallmesszelle befindet sich zusätzlich ein PT100-Thermofühler, der die Temperatur für die Regelung liefert. Über der Ultraschallmesszelle befindet sich eine Einhausung aus Kunststoff in der sich die NIR-Messsonde befindet. Das verwendete NIR-Spektrometer stammt von der Firma tec5 und nutzt eine Halogenlampe als Strahlungsquelle und einen Diodenarray-Detektor. Die NIR-Messung erfolgt über eine Reflexionssonde für Extrusionsprozesse des Typs SentroProbe DR NIRDynisco von der Firma Sentronic, die in diffuser Reflexion misst. Die Einhausung kann zusätzlich mit Stickstoff (temperiert über den Thermostaten) gespült werden. Der gesamte Messaufbau ist in Abbildung 3-27 schematisch dargestellt.

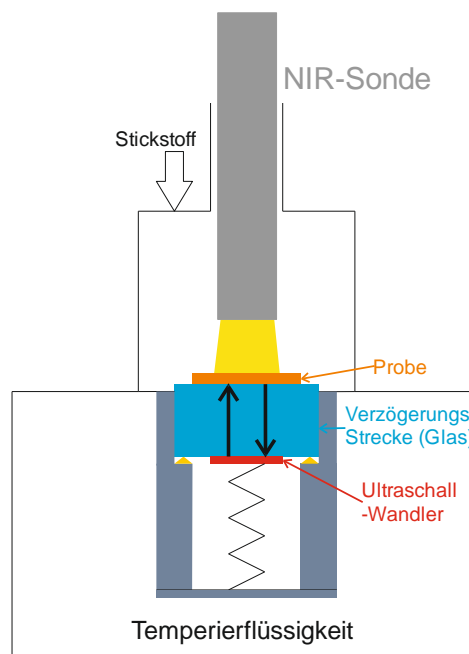


Abbildung 3-27: Schematischer Aufbau der kombinierten NIR- und Ultraschallmessung.

Für die Ultraschallmessung und Auswertung kommt die Software DKI Meas Net, die von Dirk Lellingner entwickelt wurde, zum Einsatz. Diese wurde mit der Aufnahmezeit der NIR-Spektren synchronisiert. Es wurden Impulse einer Spitzenspannung von 40 V mit einer Breite von 60 ns auf den US-Wandler gegeben. Dieser wandelt den elektrischen Impuls in eine longitudinale

Welle mit einer Frequenz von 8 MHz und in eine transversale Welle mit einer Frequenz von 5 MHz. Zunächst wird von der nicht beschichteten, vortemperierten Messzelle eine Leermessung durchgeführt, um die Anfangsamplitude und Anfangszeit des Echos zu ermitteln. Es wird über 5 Sekunden gemittelt und der Wert jede Sekunde gespeichert. Sind ausreichend viele Werte für die Anfangsamplitude und Anfangszeit vorhanden, wird die Aufzeichnung der Daten gestartet. Dabei wird unter anderem die aktuelle Amplitude sowie die Zeitverschiebung der Welle gespeichert, wobei wieder über 5 Sekunden gemittelt wird und der Werte jede Sekunde gespeichert wird. Zeitgleich wird aus diesen Daten der Longitudinalwellenmodul und Schubmodul unter der Annahme, dass die Probe eine Dichte von  $1000 \text{ kg/m}^3$  besitzt, berechnet und gespeichert. Dann wird die Probe direkt aus der Doppelspritze auf den Glaszylinder der US-Messzelle aufgetragen. Um zu verhindern, dass die Probe von der Oberfläche fließt, wird ein 1 mm hoher Rahmen mit 1,4 cm Innendurchmesser auf die vortemperierte US-Messzelle geklebt (doppelseitiges Klebeband). Dabei wird darauf geachtet, dass der Rahmen nicht in den Messbereich des US-Wandlers ragt. Mit dem Auftragen der Probe wird die NIR-Messung gestartet, sodass die Startzeit über das erste NIR-Spektrum festgelegt ist. Es wird während der Härtung, mit Hilfe der Software MultiSpec<sup>®</sup> von tec5, im Sekundentakt ein Spektrum im Wellenlängenbereich von 890 bis 2200 nm aufgenommen. Der Diodenarray-Detektor ist auf eine Integrationszeit von 5 ns eingestellt. Als Referenzspektrum dient ein Spektrum des PTFE-Standards getSpec STD 5101 CIN. Die Zeit ist in den erhaltenen NIR-Spektren als absolute Uhrzeit des Computers gespeichert. In den erhaltenen Daten aus der US-Messung ist ebenfalls die absolute Uhrzeit der jeweiligen Datenpunkte gespeichert, sodass die Reaktionszeit aus diesen Zeiten berechnet werden kann.

Die Auswertung der NIR-Spektren erfolgt im Anschluss der Messung auf zwei verschiedene Methoden. Bei der ersten Methode wird eine lineare Basislinie unter die Schwingungsbanden gelegt und die Fläche  $A$  über numerische Integration ermittelt. Dies ist exemplarisch auf Abbildung 3-28 zu sehen. Der Umsatz lässt sich schließlich nach Gleichung 53 berechnen.

$$U(t) = 1 - \frac{A_t(1621)}{A_0(1621)} \cdot \frac{A_0(\text{Referenz})}{A_t(\text{Referenz})} \quad (53)$$

Dabei ist  $A_0$  die Fläche der Schwingungsbande für die Doppelbindung (1621 nm) bzw. für die Referenz (alle Banden der CH-Schwingungen) aus dem ersten Spektrum. Das erste Spektrum wurde per Hand ausgewählt, da die ersten Spektren durch den Einfüllprozess nicht immer geeignet sind. Hierbei wurden auch die Grenzen für die Integration und die Basislinie festgelegt. Dann wurde aus allen folgenden Spektren die Fläche  $A_t$  für die Schwingungsbande

der Doppelbindung und der Referenz für die Umsatzberechnung automatisiert bestimmt. Die Grenzen für die Integration und Basislinie bleiben dabei konstant.

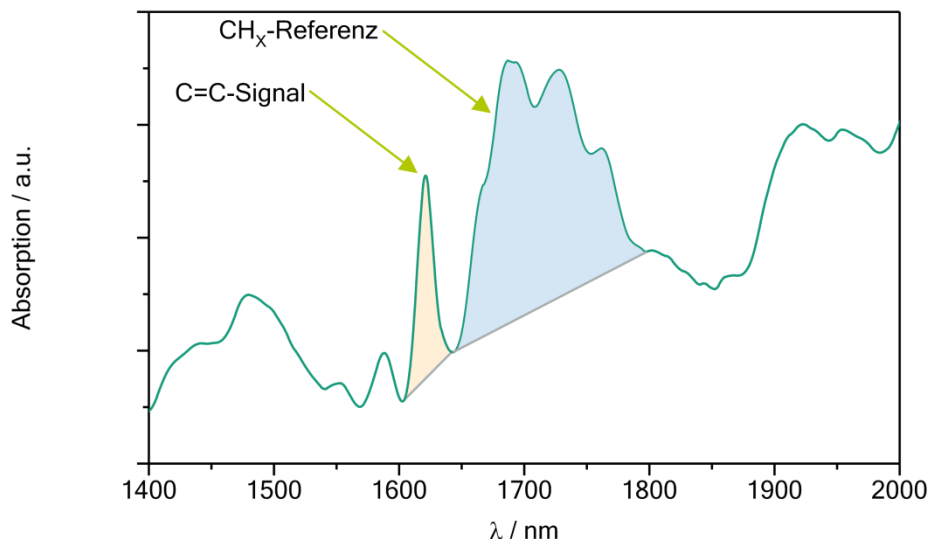


Abbildung 3-28: Exemplarische Darstellung der numerischen Integration der Schwingungsbanden für die Doppelbindung und die Referenzbande mit linearer Basislinie (erstes Spektrum aus einer Probe der Ausgangsmischung mit den Konzentrationen:  $c(\text{BPO})=59,3 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=62,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=4,24 \mu\text{mol/g}$ ).

In der zweiten Methode erfolgte die Bestimmung für die Fläche der Schwingungsbanden über Kurvenanpassungen des Spektralbereiches in Abbildung 3-29 mit einer Summe aus einer kubischen Basislinie (Gleichung 54) und 10 Gaußkurven (Gleichung 55).

$$y = ((B_3 \cdot x + B_2) \cdot x + B_1) \cdot x + B_0 \quad (54)$$

$$y = |H_i| \cdot \exp\left(-\left(\frac{x - P_i}{W_i}\right)^2\right) \quad (55)$$

Es wurde, wie bei der Methode zuvor, ein zuvor ausgewähltes Anfangsspektrum verwendet. Zunächst werden Stützpunkte festgelegt und anhand dieser die Parameter der Basislinie  $B_0$  bis  $B_3$  bestimmt. Dann werden die 10 Gaußkurven angepasst und die Parameter gespeichert. Das Vorgehen ist exemplarisch in Abbildung 3-29 zu sehen. Die Parameter wurden für alle weiteren Spektren als Startparameter der Kurvenanpassung verwendet. Hierbei wurden die Gaußparameter für die Signallage  $P$  und die Signalbreite  $W$  konstant gelassen. Nur der Höhenparameter  $H$  wurde bei den Gaußkurven in der Anpassung variiert. Die



Kurvenanpassung der weiteren Spektren sowie die Umsatzberechnung sind mit Hilfe des Programms Altaxo<sup>[62]</sup> automatisiert. Dabei wird das Signal (1621 nm) und das Referenzsignal (hier allerdings nur die Gaußkurve bei etwa 1724 nm) wie bei der numerischen Integration zur Umsatzberechnung verwendet. Die Fläche kann nach Gleichung 56 aus den Gaußparametern berechnet werden.

$$A = |H \cdot W \cdot \sqrt{\pi}| \quad (56)$$

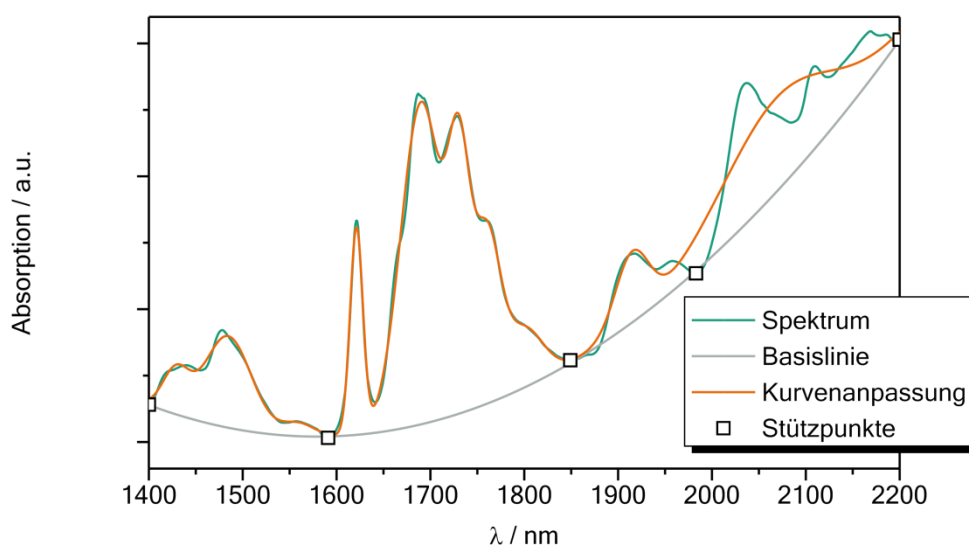


Abbildung 3-29: Exemplarische Darstellung der Kurvenanpassung der kubischen Basislinie mit Hilfe von Stützpunkten sowie des Gesamtspektrums mit zusätzlich 10 Gaußkurven für das erste Spektrum aus einer Probe der Ausgangsmischung mit den Konzentrationen:  $c(\text{BPO})=59,3 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=62,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=4,24 \mu\text{mol/g}$ .

In Abbildung 3-29 ist exemplarisch das Vorgehen für das erste Spektrum zu sehen. Die Basislinie und Gaußanpassung beschreiben das Spektrum im Bereich der Signale, welche für die Auswertung relevant sind, sehr gut. In Abbildung 3-30 ist exemplarisch die Kurvenanpassung des letzten Spektrums zu sehen. Hier wurden, wie auch bei der automatisierten Auswertung, die Lage- und Breitenparameter der Gaußkurven vom Anfangsspektrum verwendet und nur die übrigen Parameter angepasst. Auch hier beschreibt die Kurvenanpassung den für die Auswertung relevanten Bereich sehr gut.

In dieser Arbeit wurde versucht, die Auswertung nach der Gaußkurvenanpassung zu verwenden. Bei einigen Messungen sind die Intensitäten der Spektren jedoch sehr gering was in dieser Methode zu großen Abweichungen führt. Hier ist die Methode mit numerischer

Integration robuster. Daher werden in der NIR-Auswertung beide Methoden vergleichend dargestellt.

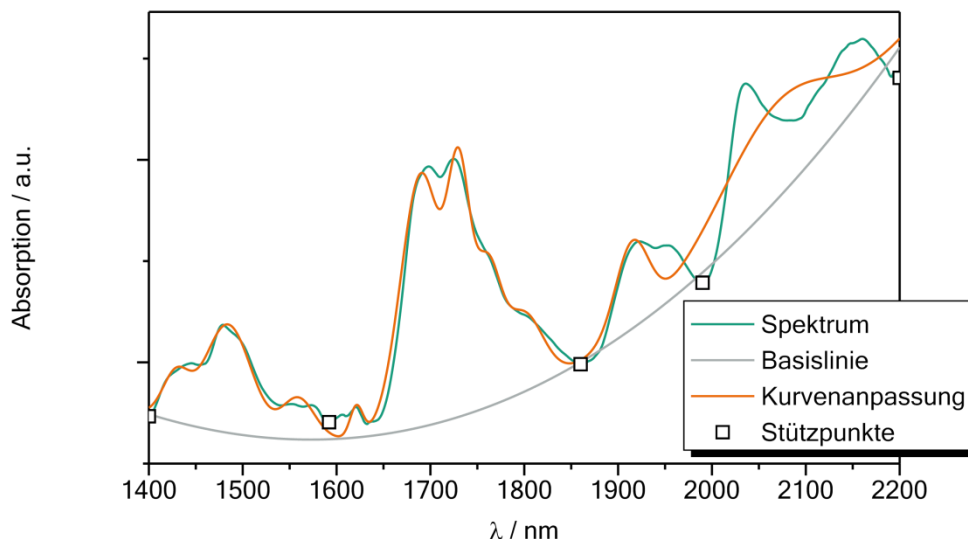


Abbildung 3-30: Exemplarische Darstellung für die Kurvenanpassungen mit den Breite- und Lageparametern aus dem ersten Spektrum am letztes Spektrum (nach der Härtung) aus einer Probe der Ausgangsmischung mit den Konzentrationen:  $c(\text{BPO})=59,3 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=62,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=4,24 \mu\text{mol/g}$ .

### 3.3.8. Quantifizierung der Sauerstoffinhibierung

Um den Einfluss der Sauerstoffinhibierung zu quantifizieren wurde das Reaktionsharz zwischen zwei Objektträgern mit Abstandshalter ausgehärtet (Abbildung 3-31). Dabei wurde der Reaktionsumsatz mit Hilfe der NIR-Sonde (siehe vorherigen Abschnitt) verfolgt. Hierfür wurde die NIR-Sonde mit einer Stativklemme über der Probe befestigt. Der gesamte Aufbau befand sich in einem abgesaugten Arbeitsplatz und es war sichergestellt, dass Luft frei an die Probe diffundieren kann. Die Schichtdicke beträgt hier etwa  $350 \mu\text{m}$  und der Durchmesser der Harzprobe etwa 2 cm. Dabei ist der äußeren Rand der Probe mit Luft in Kontakt und es entsteht bei der Härtung aufgrund der Sauerstoffdiffusion und -inhibierung eine nicht reagierte Randschicht (Abbildung 3-32). Nach der Härtung (maximal zwei Stunden) kann die nicht reagierte Schichtdicke am äußeren Rand mit Hilfe eines Lichtmikroskops ausgemessen werden (siehe Abbildung 3-33). Hierfür wurde ein Mikroskop des Typs BX51 mit Kamera des Typs UC30 von Olympus verwendet. Die erhaltenen Bilder wurden mit der Software Stream

Basic der Firma Olympus ausgewertet. Hierbei wurden je Probe drei Objektträger präpariert und an vier Stellen der Probe mindestens drei Schichtdicken ausgemessen. Zur Auswertung wurden der Mittelwert sowie die Standardabweichung der Schichtdicken berechnet.<sup>[68-69]</sup>



Abbildung 3-31: Beispielbild des Messaufbaus zur Bestimmung der nicht reagierten Randschicht einer Probe.

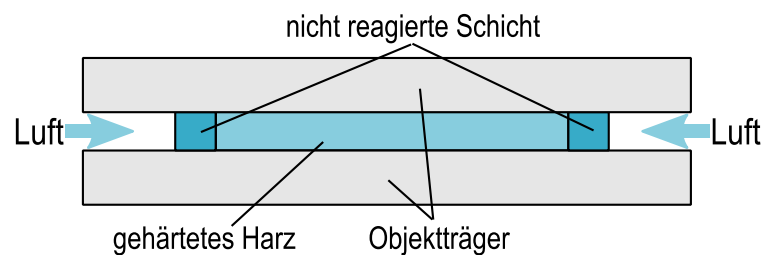


Abbildung 3-32: Schematische Darstellung zur Quantifizierung der Sauerstoffinhibierung zwischen zwei Objektträgern.

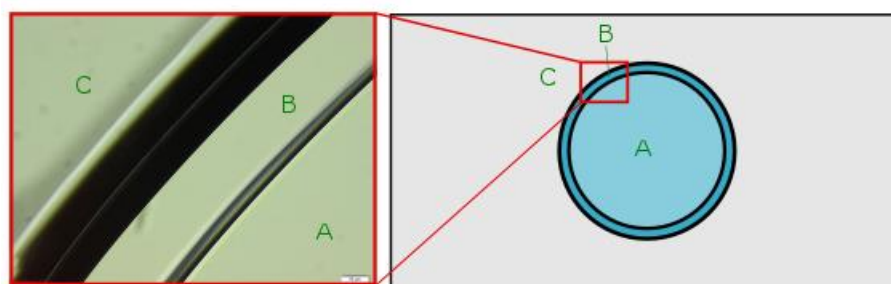


Abbildung 3-33: Mikroskopbild und graphische Darstellung zur Bestimmung der inhibierten Randschicht. Auf der linken Seite das Bild vom Mikroskop und rechts schematisch die Stelle, an der das Bild aufgenommen wurde. Die verschiedenen Zonen sind: das gehärtete Harz (A), die nicht reagierte Schicht (B) und der Objektträger (C).

---

## 4. Ergebnisse und Diskussion

---

Im Folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse vorgestellt und kritisch diskutiert. Zur besseren Übersicht wird zunächst auf die physikalischen Eigenschaften der Ausgangssubstanzen und auf die Eigenschaften der gehärteten Proben aus den verschiedenen Reaktionsmischungen eingegangen. Der chemische Umsatz und die Änderung des physikalischen Verhaltens während der Härtung sowie der resultierende Endumsatz werden im Anschluss beschrieben und diskutiert. Dabei wird die zu Grunde liegende Reaktionskinetik näher betrachtet und eine Modellierung des Umsatzes und der mechanischen Eigenschaften während der Härtung verschiedener Reaktionsmischungen vorgestellt.

### 4.1. Materialeigenschaften des Harzsystems

#### 4.1.1. Charakterisierung mit dynamisch mechanischer Analyse (DMA)

Für eine spätere Modellierung des mechanischen Verhaltens während der Härtung ist die Kenntnis des viskoelastischen und Relaxationsverhaltens der Ausgangsmischung wichtig. Daher wurden die einzelnen Komponenten sowie die Ausgangsmischung (62,5 % HEMATMDI und 37,5 % HPMA Massenanteil) umfassend mit DMA und DRS charakterisiert.

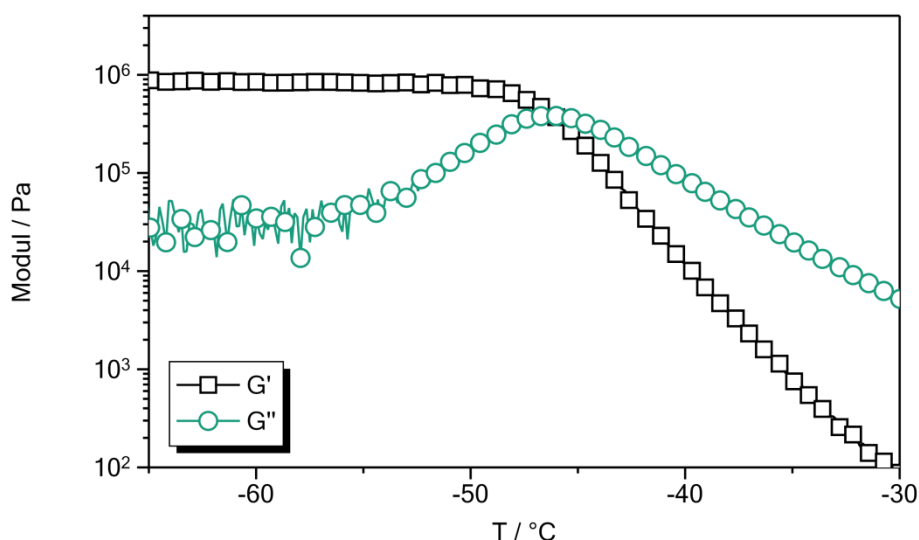


Abbildung 4-1: Bestimmung der Glasübergangstemperatur der Ausgangsmischung (62,5 % HEMATMDI und 37,5 % HPMA) mit der DMA bei 1 Hz. Das Maximum im Imaginärteil liegt bei etwa -46 °C.

In Abbildung 4-1 ist die Temperaturabhängigkeit von Real- und Imaginärteil des Schubmoduls der Ausgangsmischung (62,5 % HEMATMDI und 37,5 % HPMA) ohne Reaktivzusätze zu sehen. Die Messung erfolgte mit der DMA bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Heizrate von 1 K/min. Aus dem Maximum von  $G''$  lässt sich die Glasübergangstemperatur bei 1 Hz von etwa -46 °C bestimmen. Die Glasübergangstemperatur von HPMA beträgt etwa -85 °C und die von HEMATMDI etwa -35 °C (DSC-Messungen im Anhang auf 154 in Abbildung 6-1).

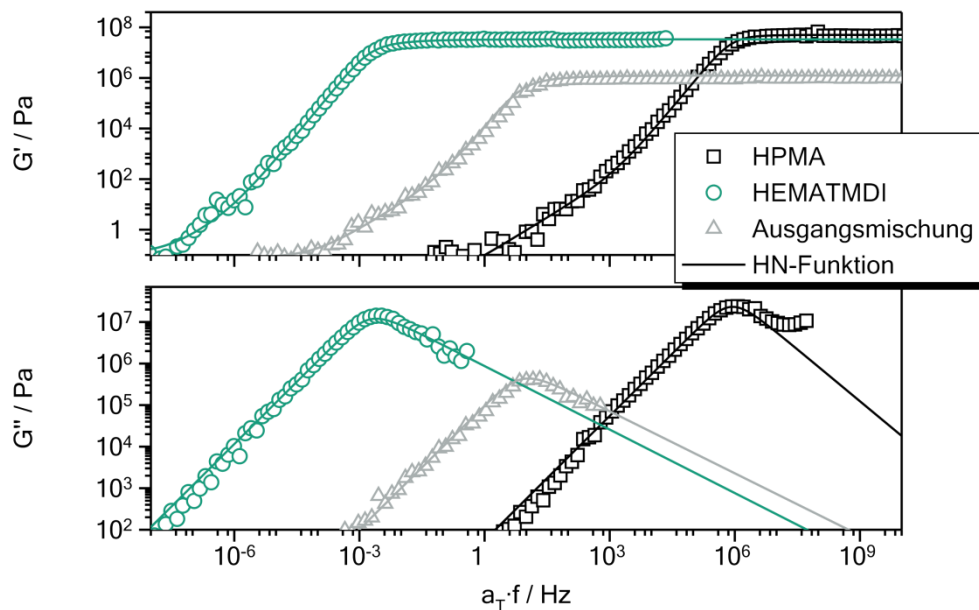


Abbildung 4-2: Masterkurven aus DMA-Messungen mit HPMA, HEMATMDI und der Ausgangsmischung (62,5 % HEMATMDI und 37,5 % HPMA). Oben ist der Realteil- und unten der Imaginärteil des Schubmoduls zu sehen. Die Referenztemperatur beträgt -40 °C. Zusätzlich sind für die jeweiligen Messdaten Havriliak-Negami-Funktionen aufgetragen.

In Abbildung 4-2 sind Real- und Imaginärteil des Schubmoduls gegen die verschobene Frequenz der beiden Methacrylate sowie der Ausgangsmischung aufgetragen (Masterkurve). Diese wurden aus frequenzabhängigen DMA-Messungen bei verschiedenen Temperaturen konstruiert (siehe Abschnitt 2.3.2 und Abschnitt 3.3.5). Als Referenztemperatur  $T_0$  für die Konstruktion der Masterkurve wurde -40 °C gewählt. Im Realteil des Schubmoduls steigen die Kurven von niedrigen Frequenzen zu hohen Frequenzen an und laufen gegen einen festen Endwert. Im Imaginärteil des Schubmoduls durchlaufen die Messdaten ein Maximum, das den Übergang von flüssig zu fest widerspiegelt. Erwartungsgemäß liegen in diesem Bereich die Messpunkte der Ausgangsmischung zwischen den beiden Methacrylaten. Auffällig ist, dass der Endwert im Realteil des Schubmoduls um fast zwei Größenordnungen niedriger liegt, als bei den beiden Methacrylaten. Da in diesem Bereich die maximal mögliche Auslenkung im

Rheometer niedriger lag, als für eine zuverlässige Messung notwendig, kann von einem Fehler ausgegangen werden. Dies wurde nicht näher untersucht. Zusätzlich sind in Abbildung 4-2 Havriliak-Negami-Funktionen für die jeweiligen Messdaten dargestellt. Die Parameter für die HN-Funktionen sind in Tabelle 4-1 zu finden.

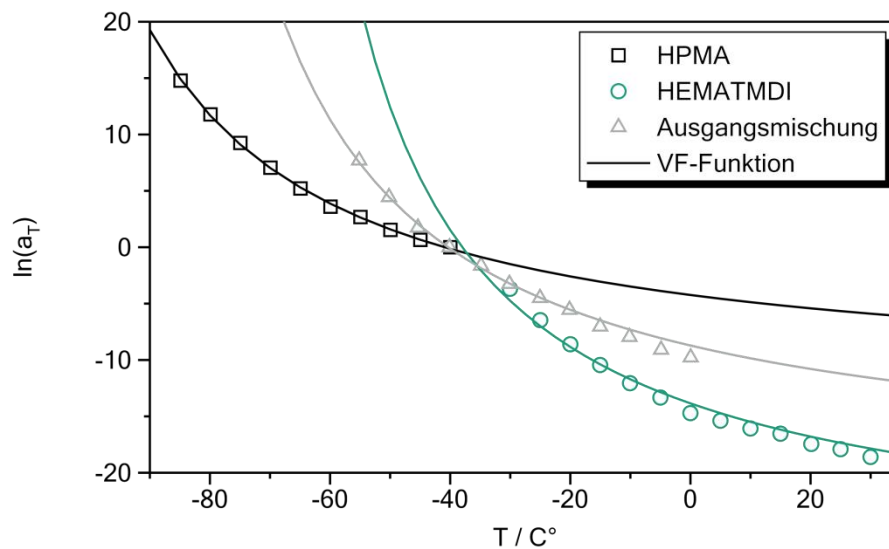


Abbildung 4-3: Verschiebungsfaktoren aus der Masterkurvenkonstruktion von HPMa und HEMATMDI sowie der Ausgangsmischung (62,5% HEMATMDI und 37,5% HPMa) aus Abbildung 4-2.

Tabelle 4-1: Parameter der Havriliak-Negami-Funktionen und der Vogel-Fulcher-Funktionen aus Kurvenanpassungen in Abbildung 4-2 und Abbildung 4-3.

	HEMATMDI	HPMA	Ausgangsmischung
$a_0$	$5,76 \cdot 10^{-13}$	$3,22 \cdot 10^{-6}$	$9,64 \cdot 10^{-10}$
$B / K$	1108	1028	1157
$T_{VF} / K$	196	151	177
$\tau_{HN} / s$	107,29	$2,06 \cdot 10^{-7}$	0,0246
$\alpha$	0,9997	0,9989	0,9935
$\gamma$	0,5097	0,8345	0,5015
$G_0 / Pa$	0,1142	0,0044	0,0812
$G_\infty / Pa$	$3,36 \cdot 10^7$	$5,05 \cdot 10^7$	$1,25 \cdot 10^6$
$\tau_0 / s$	$1,34 \cdot 10^{-11}$	$7,63 \cdot 10^{-13}$	$2,67 \cdot 10^{-11}$
$C_1$	3,3	3,3	3,1
$C_2 / K$	42	37	50

In Abbildung 4-3 sind die Verschiebungsfaktoren der Masterkurvenkonstruktion (Abbildung 4-2) gegen die Temperatur dargestellt. Diese lassen sich oberhalb der

Glasübergangstemperatur mit der Vogel-Fulcher-Funktion beschreiben (Abbildung 4-3). Die Parameter für die VF-Funktionen sind auch in Tabelle 4-1 zu finden. Alle Parameter liegen in einem physikalisch sinnvollen Bereich. In Anbetracht des beschränkten Frequenzbereichs und der Annahme nur eines Relaxationsmechanismus sind die Abweichungen vertretbar. Die Parameter der VF-Funktionen ( $B$ ,  $C_1$  und  $C_2$ ) zeigen im Rahmen der Genauigkeit für alle drei Kurven vergleichbare Werte. Lediglich die extrapolierten Modulwerte  $G_\infty$  (Modul bei unendlich hoher Frequenz) und  $G_0$  (Modul für Frequenzen gegen 0) aus den HN-Funktionen zeigen deutliche Unterschiede. Dies kann, wie weiter oben schon erwähnt, aufgrund eines Messfehlers zustande kommen. Da die beiden Methacrylate und die Ausgangsmischung verschiedene Glasübergangstemperaturen besitzen, ist die Relaxationszeit  $\tau_0$  entsprechend unterschiedlich. Auch der Asymmetrieparameter  $\gamma$  liegt bei HPMA etwas höher. Dies bedeutet einen schmalen Übergang. Das Produkt aus Breitenparameter  $\alpha$  und Asymmetrieparameter  $\gamma$  kann auch als Maß für die Gesamtbreite des Übergangs verwendet werden. Dabei ist der Übergang bei eins am schmalsten und wird mit niedrigeren Werten breiter.

#### 4.1.2. Charakterisierung mit der dielektrischen Relaxationsspektroskopie (DRS)

Für die Messungen aus der dielektrischen Relaxationsspektroskopie wird ähnlich wie bei den DMA-Messungen vorgegangen. Bei niedrigen Frequenzen ist der Beitrag zur Permittivität durch die hohe Leitfähigkeit der Materialien überlagert. Deshalb werden die Frequenzspektren einzeln mit einer Havriliak-Negami-Funktion für die Relaxation der dielektrischen Permittivität und einem zusätzlichem Term für die Leitfähigkeit (siehe Gleichung 57) angepasst.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{((1 + i\omega\tau)^\alpha)^\gamma} - \frac{i\sigma}{\omega\varepsilon_0} \quad (57)$$

In Abbildung 4-4 sind exemplarisch Messwerte der Ausgangsmischung für einige Temperaturen zusammen mit der Kurvenanpassung nach Gleichung 57 zu sehen. Die Kurvenanpassung liefert im Bereich von -50 °C bis 10 °C gute Ergebnisse. Die Parameter der Kurvenanpassung mit der HN-Funktion sind in Tabelle 4-2 zu sehen. Es zeigt sich, dass die Relaxationszeit  $\tau$  und die Leitfähigkeit  $\sigma$  temperaturabhängig sind. Die anderen Größen der HN-Funktion sind im Rahmen der Genauigkeit unabhängig von der Temperatur.

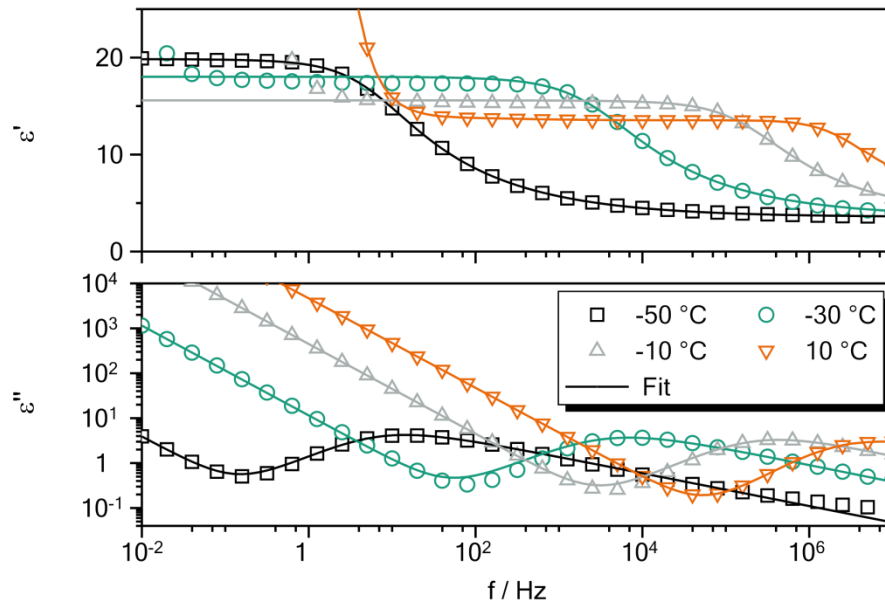


Abbildung 4-4: Real- und Imaginärteil der Permittivität für ausgewählte Temperaturen der Ausgangsmischung (62,5 % HEMATMDI und 37,5 % HPMA) aus den DRS-Messungen (Punkte). Die Kurvenanpassung (durchgezogene Linien) erfolgt mit einer Havriliak-Negami-Funktion die einen zusätzlichen Term für die Leitfähigkeit besitzt (Gleichung 57).

Tabelle 4-2: Parameter aus der Kurvenanpassung der DRS-Kurven mit der Havriliak-Negami-Funktion mit Zusatzterm für die Leitfähigkeit (Gleichung 57).

$T / ^\circ\text{C}$	$\epsilon_\infty$	$\Delta\epsilon$	$\tau / \text{s}$	$\alpha$	$\gamma$	$\sigma / \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
-50	3,560	16,287	$2,588 \cdot 10^{-2}$	0,832	0,439	$2,160 \cdot 10^{-12}$
-40	3,528	15,140	$7,729 \cdot 10^{-4}$	0,855	0,430	$5,245 \cdot 10^{-11}$
-30	3,613	14,410	$5,226 \cdot 10^{-5}$	0,793	0,473	$6,405 \cdot 10^{-10}$
-20	3,384	13,414	$5,546 \cdot 10^{-6}$	0,812	0,458	$4,913 \cdot 10^{-9}$
-10	3,557	12,030	$7,867 \cdot 10^{-7}$	0,829	0,486	$2,503 \cdot 10^{-8}$
0	3,008	11,540	$2,096 \cdot 10^{-7}$	0,883	0,411	$9,269 \cdot 10^{-8}$
10	2,490	11,281	$5,970 \cdot 10^{-8}$	0,880	0,406	$2,626 \cdot 10^{-7}$

In Abbildung 4-5 sind die Relaxationszeiten  $\tau$  aus den Parametern der HN-Funktionen (siehe Tabelle 4-2) gegen die jeweilige Temperatur aufgetragen. Diese zeigen, wie auch bei den DMA-Daten, einen Verlauf, der sich mit der VF-Funktion beschreiben lässt (siehe Abbildung 4-5). Die erhalten Parameter für die VF-Funktion stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit den Parametern aus den DMA-Messungen überein (siehe Tabelle 4-1).



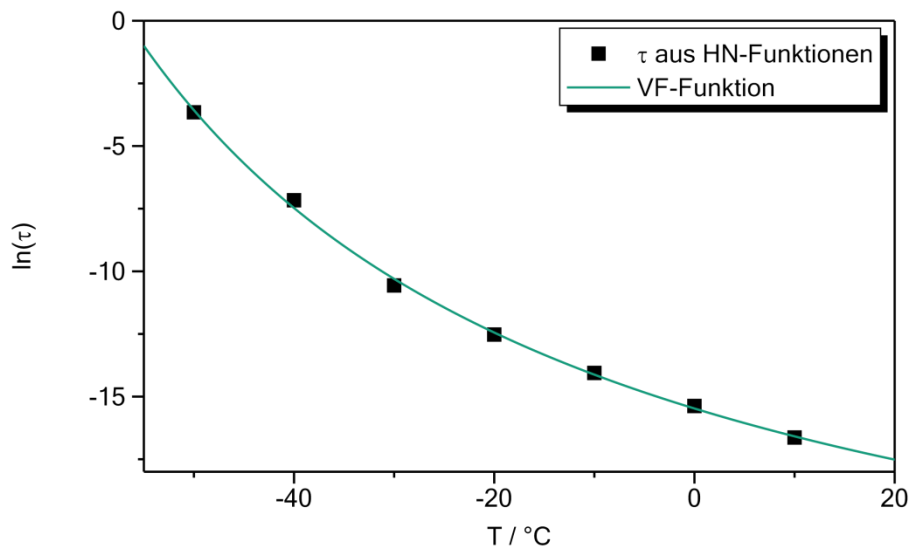


Abbildung 4-5: Relaxationszeiten aus der Havriliak-Negami-Funktionen (Tabelle 4-2 bzw. Abbildung 4-4) als Funktion der Temperatur. Die durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung mit einer Vogel-Fulcher-Funktion zur Beschreibung der temperaturabhängigen Relaxationszeiten. Parameter der Vogel-Fulcher-Funktion:  $\tau_0 = 7,08 \cdot 10^{-13}$  s,  $B = 1281$  K,  $T_{VF} = 171$  K.

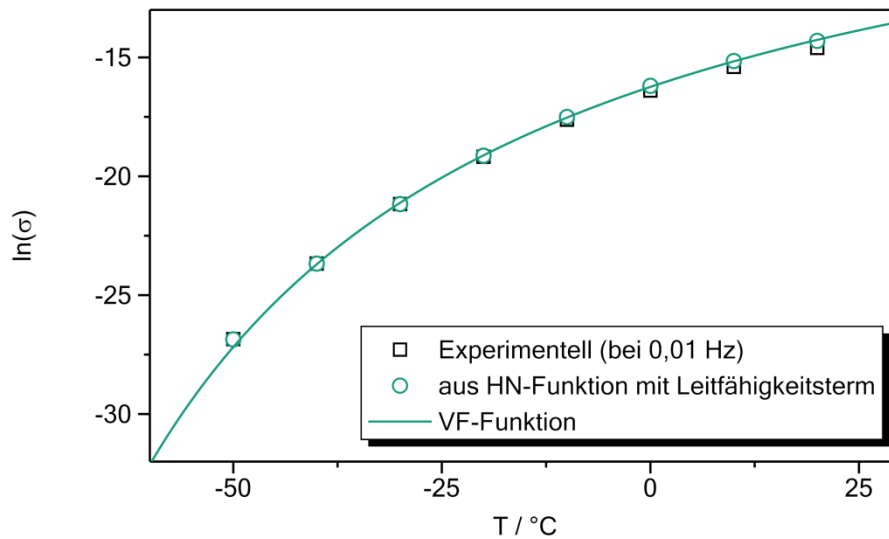


Abbildung 4-6: Elektrische Leitfähigkeit (offene Quadrate) als Funktion der Temperatur zusammen mit den Leitfähigkeitswerten aus der Anpassung von Gleichung 57 an die DRS-Messungen in Abbildung 4-4 bzw. in Tabelle 4-2 (offene Kreise) und der Anpassung einer Vogel-Fulcher-Funktion an die Leitfähigkeitswerte. Parameter der modifizierten Vogel-Fulcher-Funktion für die elektrische Leitfähigkeit:  $\sigma_0 = 2,69 \cdot 10^{-2}$  s,  $B = 1359$  K,  $T_{VF} = 165$  K.

---

In Abbildung 4-6 ist die elektrische Leitfähigkeit gegen die Temperatur dargestellt. Dabei wurden aus den DRS-Messungen die Werte des Realteils der elektrischen Leitfähigkeit bei 0,01 Hz als repräsentativ für die DC Leitfähigkeit verwendet, wobei die elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturen über der Glasübergangstemperatur asymptotisch auf einen konstanten Wert bei niedrigen Frequenzen läuft (siehe im Anhang auf Seite 171 in Abbildung 6-36). Außerdem wurden zusätzlich die Werte aus der Kurvenanpassung nach Gleichung 57 in Tabelle 4-2 aufgetragen. Die Leitfähigkeiten aus den Kurvenanpassungen zeigen dabei eine sehr gute Übereinstimmung zu den experimentellen Werten. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit lässt sich mit einer modifizierten VF-Funktion beschreiben. Diese ist in Abbildung 4-6 zu sehen. Die Vogeltemperatur  $T_{VF}$  und der Parameter  $B$  (siehe Bildunterschrift in Abbildung 4-6) sind in den Größenordnungen, die auch die VF-Funktion für die Relaxationszeiten (Abbildung 4-5) zeigt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger im Material an die Beweglichkeit der Hauptrelaxation (dynamischer Glasübergang) gekoppelt ist.

---

## 4.2. Materialeigenschaften der ausgehärteten Systeme

In folgendem Abschnitt werden die Materialeigenschaften der gehärteten Harze mit unterschiedlichen Massenanteilen der Monomere (HPMA und HEMATMDI) und unterschiedlicher Konzentrationen an Reaktivzusätzen (BPO, DMT und TEMPOL) betrachtet. Auch Variationen des Füllstoffs und des Füllstoffanteils werden betrachtet. Die Unterschiede in den Reaktionsmischungen zeigen große Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften der gehärteten Proben.

### 4.2.1. Einfluss der Harzzusammensetzung auf die Eigenschaften

Um zu untersuchen, welche Auswirkungen verschiedene Massenanteile von HEMATMDI und HPMA auf die mechanischen Eigenschaften der gehärteten Proben besitzen, wurden sechs verschiedene Harzzusammensetzungen im gehärteten Zustand mit DSC und DMA untersucht. Der Massenanteil von HPMA im Grundharz wurde dabei zwischen 0 % und 100 % variiert. Da die Netzbildung durch das bifunktionelle HEMATMDI zustande kommt, ist zu erwarten, dass die Netzwerkdichte mit steigendem Anteil an HPMA abnimmt. Bei einem Massenanteil von 100 % HPMA wird ein thermoplastisches Material mit linearen Ketten erwartet. Die Konzentrationen der Reaktivzusätze sind bei allen Zusammensetzungen gleich. Die exakten Konzentrationen der Reaktivzusätze sind im Anhang auf Seite 150 in Tabelle 6-3 aufgeführt.

Es war zu erwarten, dass eine steigende Netzwerkdichte zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur führt.<sup>[70]</sup> Dies lässt sich in den DSC-Kurven in Abbildung 4-7 nachweisen. Gleichzeitig ist eine deutliche Verbreiterung des Glasübergangsbereichs zu sehen. Die Verbreiterung kann auf ein inhomogenes Netzwerk oder auf eine Entmischung während der Härtung zurückzuführen werden. Durch die enorme Breite des Glasübergangsbereichs ist die Glasübergangstemperatur bei Proben mit hohem Massenanteil an HEMATMDI aus DSC-Messungen nur sehr schwer bestimmbar und fehlerbehaftet.

Die Glasübergangstemperatur wurde zusätzlich mit DMA-Messungen bei 1 Hz und 2 K/min ermittelt (siehe Abschnitt 3.3.5). Für die Glasübergangstemperatur wurde das Maximum im Verlustfaktor ( $\tan(\delta)$ ) verwendet. Die Messkurven sind im Anhang auf Seite 154 in Abbildung 6-2 und zu sehen. In Abbildung 4-8 sind die Glasübergangstemperaturen aus den DSC- und DMA-Messungen vergleichend dargestellt. Auch bei den DMA-Messungen ist die Abnahme der Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Massenanteil an HPMA zu beobachten. Die Glasübergangstemperaturen aus den DMA-Messungen liegen aufgrund der größeren Messfrequenz (1 Hz) höher, als die aus den DSC-Messungen. Bei der DSC-Messung liegt

charakteristische Frequenz des Experiments, die sich aus der Heizrate ergibt, im Bereich von mHz.

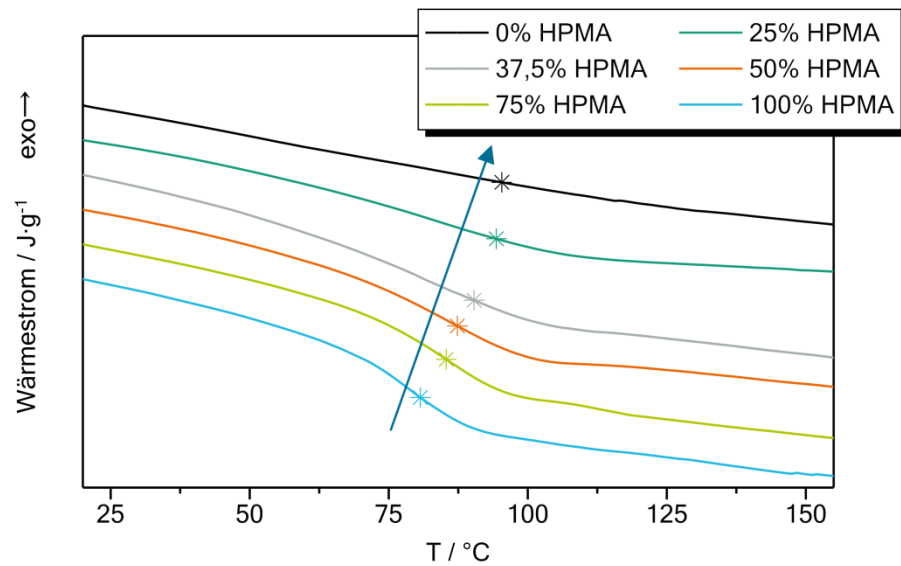


Abbildung 4-7: Wärmestrom als Funktion der Temperatur für gehärtete Proben mit verschiedenen Massenanteilen an HPMA (Heizrate 20 K/min; 2. Heizen). Die Glasübergangstemperatur ist durch Sterne markiert. Die Kurven sind zur besseren Übersicht parallel verschoben.

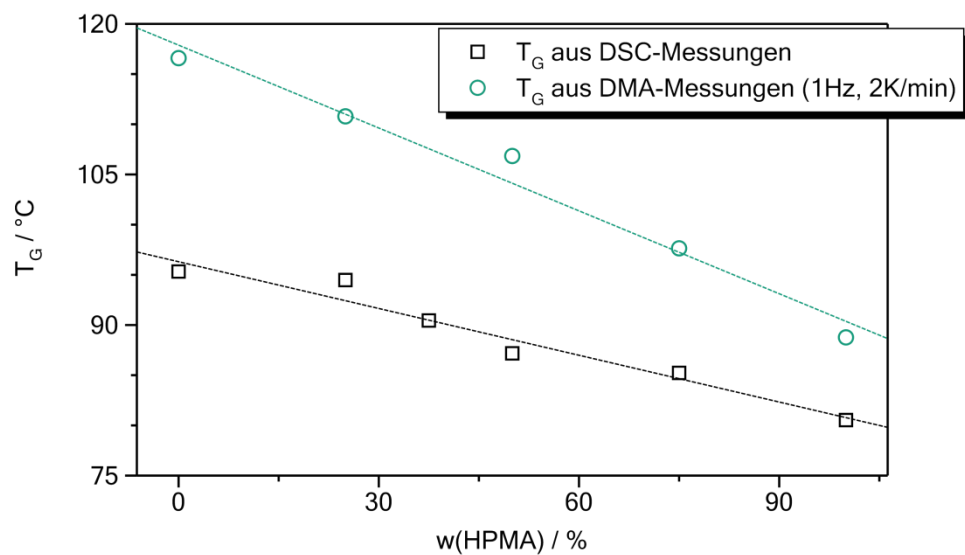


Abbildung 4-8: Vergleich der Glasübergangstemperaturen aus DSC- und DMA-Messungen ( $\tan(\delta)$ ) für gehärtete Proben mit verschiedenen Massenanteilen an HPMA.

Mit DMA-Messungen kann die Zunahme der Netzwerkdicke direkt detektiert werden. Diese äußert sich in einer Erhöhung des Gummiplateaus in den Masterkurven. Die Masterkurven sind in Abbildung 4-9 zu sehen. Für die Zusammensetzung ohne das bifunktionelle HEMATMDI ist erwartungsgemäß kein Gummiplateau zu sehen. In temperaturabhängigen Messungen schmilzt das Probenstäbchen in der DMA und es können keine Messwerte oberhalb der Schmelztemperatur aufgenommen werden. Bei der Betrachtung des Verlustmoduls fällt auf, dass die Relaxationen sehr breit sind. Dies ist nicht ungewöhnlich für Methacrylate und ist ein weiteres Indiz, für ein inhomogenes Netzwerk. Wie zu erwarten, sinkt der Wert mit steigendem Anteil an HPMA. Dabei fällt die Änderung bis zu einem Massenanteil von 37,5 % zunächst gering aus und der Schubmodul fällt bei größeren Anteilen an HPMA deutlich stärker ab.

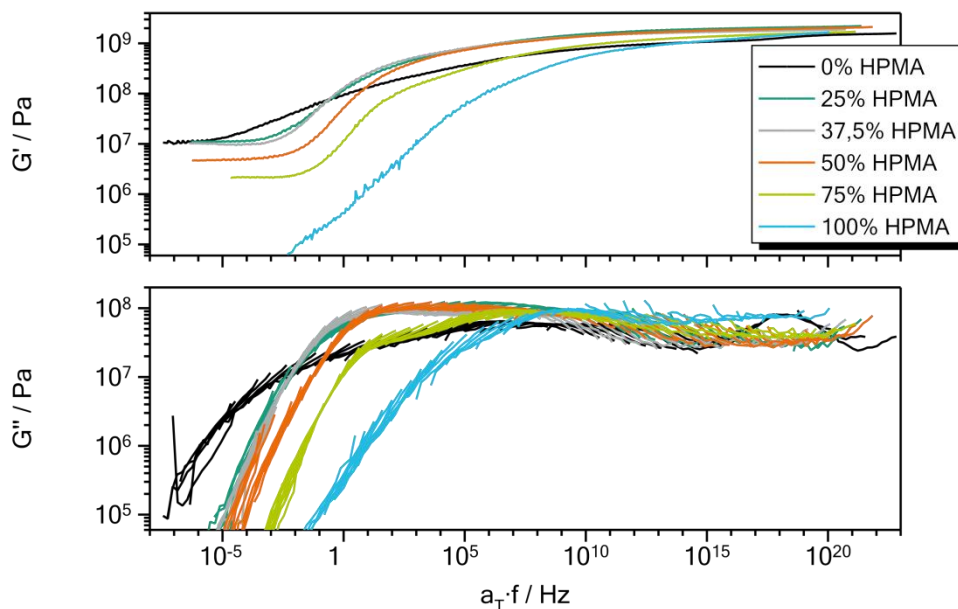


Abbildung 4-9: Masterkurven aus den DMA-Messungen. Oben ist der Real- und unten der Imaginärteil des Schubmoduls für gehärtete Proben mit verschiedenem Masseanteil an HPMA zu sehen. Die Referenztemperatur  $T_0$  beträgt 100 °C.

Zusätzlich wurde an den Masterkurven HN-Funktionen angepasst. Die hieraus erhaltenen Verschiebungsfaktoren wurden oberhalb der Glasübergangstemperatur mit einer VF-Funktion angepasst. Die Kurvenanpassungen sind im Anhang ab Seite 157 in Abbildung 6-8 bis Abbildung 6-13 zu finden. Die Parameter sind in Tabelle 4-3 aufgeführt. Die Parameter der VF-Funktion sind mit denen der Ausgangsmischung bzw. der Monomere vergleichbar (siehe Abschnitt 4.1.1). Lediglich die Relaxationszeit  $\tau_0$  und die Parameter aus den HN-Kurvenanpassungen ( $G_0$ ,  $G_\infty$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$  und  $\tau$ ) unterscheiden sich. Dabei weicht die Relaxationszeit

$\tau_0$  besonders bei der Zusammensetzung mit einem Massenanteil von 0 % HPMA stark ab. Die könnte daran liegen, dass hier keine dreidimensionale Vernetzung vorliegt und die Probe sich während der Messung verformt. Bei den anderen Zusammensetzungen liegt diese in der Größenordnung, in der auch die Ausgangsmischung bzw. die Monomere lagen. Die Breite- und Asymmetrieparameter  $\alpha$  und  $\gamma$  sind deutlich niedriger als bei der Ausgangsmischung bzw. den Monomeren, was auf den breiten Glasübergang zurückzuführen ist. Die Werte von  $G_\infty$  der ausgehärteten Proben sind deutlich höher als die der nicht gehärteten Ausgangsmischungen bzw. Monomere.

Tabelle 4-3: Parameter aus den Kurvenanpassungen der Masterkurven in Abbildung 4-9 mit der HN- und der VF-Funktion an die Verschiebungsfaktoren für gehärtete Proben mit verschiedenem Massenanteil an HPMA.

w(HPMA)	0 %	25 %	37,5 %	50 %	75 %	100 %
$a_0$	$1,78 \cdot 10^{-12}$	$1,24 \cdot 10^{-10}$	$3,34 \cdot 10^{-10}$	$1,62 \cdot 10^{-10}$	$6,68 \cdot 10^{-8}$	$5,20 \cdot 10^{-7}$
$B / K$	1216	1206	1211	1163	1016	1104
$T_{VF} / K$	334	323	319	325	312	296
$\tau_{HN} / s$	$3,44 \cdot 10^{-2}$	0,128	0,419	$4,97 \cdot 10^{-2}$	$2,71 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-7}$
$\alpha$	0,248	0,463	0,579	0,590	0,509	0,418
$\gamma$	$4,68 \cdot 10^{-2}$	$5,19 \cdot 10^{-2}$	$5,33 \cdot 10^{-2}$	$5,02 \cdot 10^{-2}$	$3,45 \cdot 10^{-2}$	$5,07 \cdot 10^{-2}$
$G_0 / Pa$	$9,04 \cdot 10^6$	$1,02 \cdot 10^7$	$9,42 \cdot 10^6$	$4,71 \cdot 10^6$	$1,86 \cdot 10^6$	$9,21 \cdot 10^3$
$G_\infty / Pa$	$3,43 \cdot 10^9$	$3,39 \cdot 10^9$	$2,52 \cdot 10^9$	$2,82 \cdot 10^9$	$3,07 \cdot 10^9$	$3,01 \cdot 10^9$
$\tau_0 / s$	$9,08 \cdot 10^{-16}$	$4,13 \cdot 10^{-12}$	$9,40 \cdot 10^{-11}$	$1,93 \cdot 10^{-12}$	$1,72 \cdot 10^{-10}$	$1,78 \cdot 10^{-13}$
$C_1$	3,4	3,2	3,1	3,2	2,8	2,7
$C_2 / K$	55	61	62	55	59	65

In Abbildung 4-10 ist der Realteil des Schubmoduls im Gummiplateau gegen den Massenanteil an HPMA aufgetragen. Zusätzlich ist auch der maximal erreichte Modul, sowie  $G_\infty$  bzw.  $G_0$  aus den HN-Funktionen aufgetragen. Dabei ist in  $G_\infty$  kein signifikanter Unterschied zwischen den Zusammensetzungen erkennbar. Bei  $G_0$  zeigt sich die Absenkung des Gummiplateaus mit zunehmenden Massenanteil an HPMA aufgrund der Abnahme der Netzwerkichte. Für die Probe aus 100 % HPMA kann kein Gummiplateau ermittelt werden, da das Probenstäbchen aufgrund der fehlenden Vernetzung im Messgerät schmilzt.

Zusätzlich wurden die Proben mit Hilfe der GPC charakterisiert (siehe Abschnitt 3.3.4). Die Art der untersuchten Proben ist in Tabelle 4-4 aufgeführt. Für die Auswertung wurde der Fokus zunächst auf den niedermolekularen Bereich gelegt. Hier ist in Abbildung 4-11 und Abbildung 4-12 das jeweilige Detektorsignal gegen die molare Masse aufgetragen. Bei allen Messungen mit dem RI-Detektor ist im Anfangsbereich (etwa 100 g/mol) ein Signal zu sehen,

welches durch das Messsystem entsteht. Dieses hat keine Bedeutung und ist die untere Limitierung für die Messungen. Bei der Kurve für die Ausgangsmischung sind die Signale der beiden Monomere HEMATMDI und HPMA sowohl im RI- als auch im UV-Detektorsignal gut zu erkennen. Die Molmasse passt im Rahmen der Messgenauigkeit ebenfalls zu den beiden Monomeren.

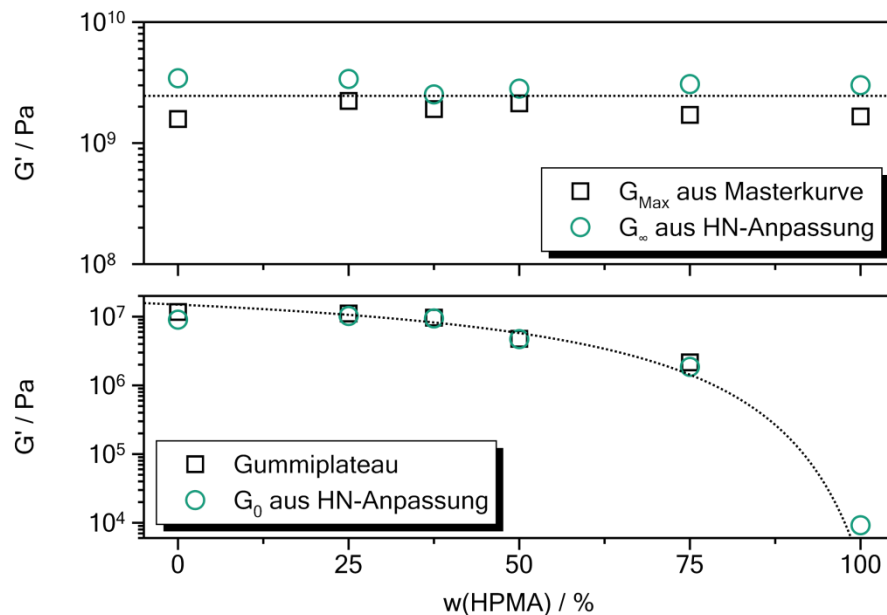


Abbildung 4-10: Gummiplateau (unten) und Modul bei unendlicher Frequenz (oben) in Abhängigkeit vom Massenanteil an HPMA.

Tabelle 4-4: Proben an denen GPC-Messungen durchgeführt wurden.

Bezeichnung	Probenart
0% HPMA	Extrakt aus Duromer
25% HPMA	Extrakt aus Duromer
50% HPMA	Extrakt aus Duromer
75% HPMA	Extrakt aus Duromer
100% HPMA	gelöster Thermoplast
Ausgangsmischung (62,5 % HEMATMDI 37,5 % HPMA)	Monomerengemisch

Bei den Messungen mit dem RI-Detektor (Abbildung 4-11) ist das Signal bei der Ausgangsmischung für HPMA (135,3 g/mol) kleiner als das für HEMATMDI (466,5 g/mol), was bei der Zusammensetzung mit einem Massenanteil von 37,5 % HPMA auch zu erwarten ist. Bei den Extrakten bzw. den gelösten Thermoplasten sind hier kaum Rückstände von HPMA zu sehen. Anders sieht das ganze bei den Extrakten der Duromere im Bereich von

HEMATMDI aus. Hier ist mit zunehmendem Anteil an HEMATMDI auch ein größeres Signal an HEMATDI zu sehen. Dies ist vor allem bei der Probe mit 0 % HPMA ersichtlich. Hier scheint die Reaktion nicht vollständig abzulaufen, sodass noch unverbrauchtes HEMATMDI in den Proben enthalten ist. Bei den Extrakten ist außerdem ein schwaches Signal bei etwa 236,7 g/mol zu sehen. Dieses könnte durch unverbrauchtes BPO oder auch durch das Reaktionsprodukt von BPO mit DMT zustande kommen. Produkte, welche durch eine Abbruchreaktion direkt zu Beginn entstehen kommen nicht in Frage, da hier mindestens ein primäres Radikal mit HPMA reagiert haben muss. Die Masse wäre demnach mindestens bei etwa 380 g/mol.

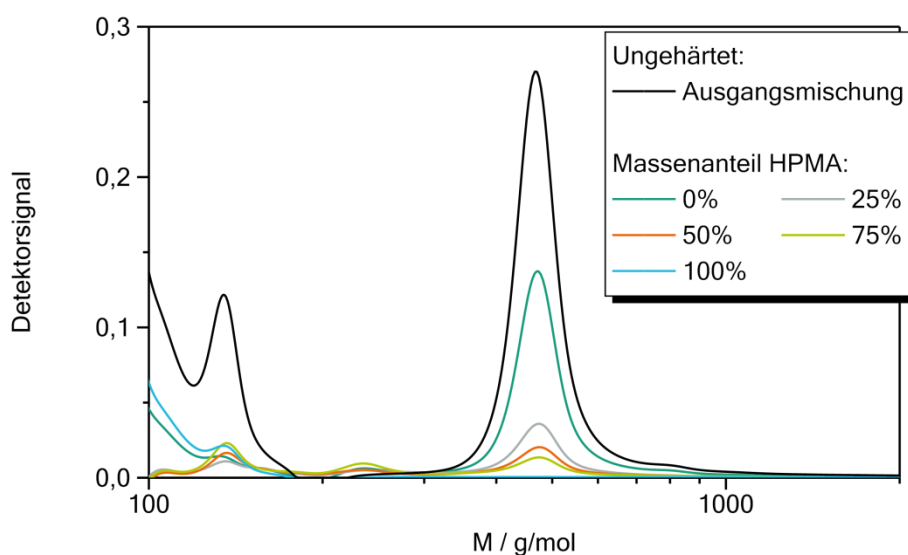


Abbildung 4-11: RI-Detektorsignal aus den GPC-Messungen an den Proben aus den Zusammensetzungen mit verschiedenem Massenanteil an HPMA im Niedermolekularer Bereich.

Bei Betrachtung der Ergebnisse aus dem UV-Detektor (Abbildung 4-12) zeigt sich im Vergleich zum RI-Detektor ein anderes Bild. In der Ausgangsmischung sind, wie auch beim RI-Detektor die, die Signale für das HPMA (135,3 g/mol) und für das HEMATMDI (466,5 g/mol) zu sehen. Sie zeigen hier etwa die gleiche Größe, sodass davon auszugehen ist, dass HPMA bei 254 nm eine größere Absorption besitzt als HEMATMDI. Bei der Messung des gelösten Thermoplasten (100 % HPMA) sind wieder nur schwache Signale sichtbar. Da hier in der Probe auch hochmolekulare Bestandteile enthalten sind, sind im niedermolekularen Bereich auch geringere Mengen enthalten. Dennoch lassen sich hier Signale bei etwa 184,3 g/mol, 217,0 g/mol und 331,5 g/mol erkennen. Diese sind, mit Ausnahme der Ausgangsmischung, in allen Proben sichtbar. Da diese Signale nur im UV-Detektorsignal sichtbar sind, kann davon



ausgegangen werden, dass es sich um Produkte von der Reaktion mit BPO, DMT oder TEMPOL handelt. Diese besitzen nach Literatur in dem Bereich von 254 nm UV-Absorptionen<sup>[71-73]</sup>. Alle Probenextrakte mit HEMATMDI zeigen ein Signal bei etwa 154,6 g/mol. Dieses wird mit zunehmendem Anteil an HEMATMDI auch größer und lässt sich deutlich vom Signal für HPMA unterscheiden. Eine Zuordnung kann nicht getroffen werden. Wie auch schon bei den Ergebnissen des RI-Detektors zeigen die Extrakte mit zunehmendem Anteil an HEMATMDI auch ein größeres Signal an dieser Stelle. Dies ist auf eine unvollständige Härtung insbesondere bei der Probe mit 0 % HPMA zurückzuführen. Das viskosere HEMATMDI durchläuft früher die Vitrifizierung und durch die Einschränkung der Beweglichkeit wird das HEMATMDI nicht vollständig umgesetzt. Mit größerem Anteil an HPMA ist die Viskosität der Harzmischung niedriger und die Reaktion verläuft vollständiger.

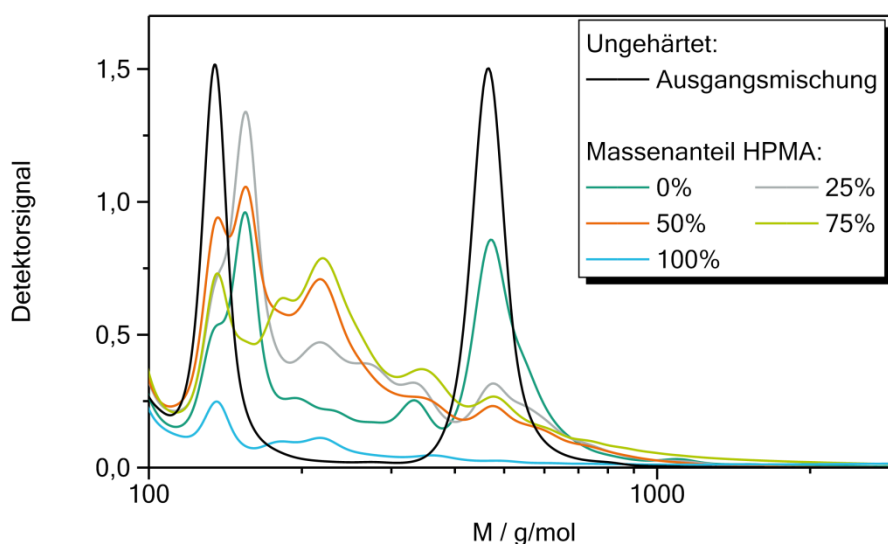


Abbildung 4-12: UV-Detektorsignal aus den GPC-Messungen an den Proben aus den Zusammensetzungen mit verschiedenem Massenanteil an HPMA im Niedermolekularen Bereich.

In Abbildung 4-13 ist die Molekulargewichtsverteilung für den hochmolekularen Bereich zu sehen. Es wurde hier nur der hochmolekulare Bereich ausgewertet. Es konnten nur bei den Proben mit 100 % HPMA (0 % HEMATMDI) sowie den Extrakten aus den Proben mit 75 % und 0 % HPMA hochmolekulare Bestandteile gefunden werden. Hier ist demnach auch ein in THF lösliches Polymer entstanden. Die erhaltenen mittleren Molekulargewichte sind in Tabelle 4-5 aufgeführt. Das größte mittlere Molekulargewicht und gleichzeitig geringste Polydispersität zeigt der hochmolekulare Bereich aus der Probe mit 0 % HPMA. Hier zeigen die mittleren Molekulargewichte zwischen den beiden Detektorarten praktisch keinen

Unterschied. Mit zunehmendem Anteil an HPMA nimmt auch das mittlere Molekulargewicht ab und zeitgleich die Polydispersität zu. Zusätzlich wird die Abweichung zwischen den beiden Detektorarten größer, was auf eine höhere UV-Absorption von HPMA im Vergleich zu HEMATMDI zurückzuführen ist. Dies ist auch deutlich in den entsprechenden Kurven zu sehen.

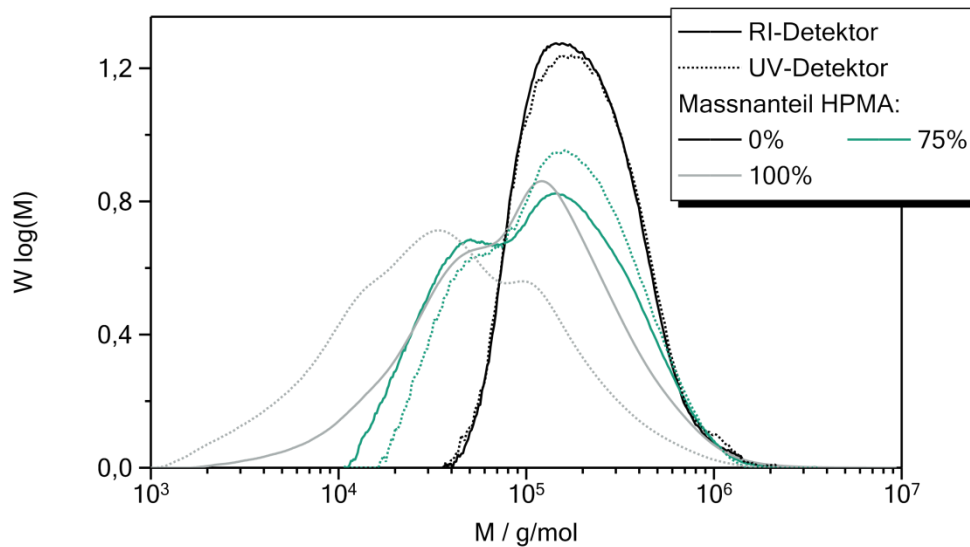


Abbildung 4-13: Molekulargewichtsverteilung der gehärteten Proben mit verschiedenen Massenanteil an HPMA aus den GPC-Messungen. Ergebnis aus dem RI-Detektor (durchgängige Linie) und dem UV-Detektor (gepunktete Linie).

Tabelle 4-5: Die mittleren Molekulargewichte und die Polydispersität aus der Auswertung des hochmolekularen Bereichs der GPC-Messungen.

Probe	Detektor	$M_n$ / g/mol	$M_w$ / g/mol	D
0 % HPMA	RI	$1,58 \cdot 10^5$	$2,40 \cdot 10^5$	1,52
0 % HPMA	UV	$1,58 \cdot 10^5$	$2,46 \cdot 10^5$	1,55
75 % HPMA	RI	$7,08 \cdot 10^4$	$1,84 \cdot 10^5$	2,60
75 % HPMA	UV	$9,26 \cdot 10^4$	$2,01 \cdot 10^5$	2,17
100 % HPMA	RI	$4,42 \cdot 10^4$	$1,60 \cdot 10^5$	3,62
100 % HPMA	UV	$1,73 \cdot 10^4$	$8,35 \cdot 10^4$	4,84

#### 4.2.2. Einfluss der Inhibitorkonzentration auf die mechanischen Eigenschaften

Um den Einfluss des Inhibitors bzw. des Initiators auf die Materialeigenschaften zu untersuchen wurden zwei Probenreihen mit verschiedenen Reaktivzusammensetzungen

angefertigt. Der Massenanteil der Monomere beträgt dabei für beide Probenreihen 37,5 % HPMA und 62,5 % HEMATMDI. Innerhalb jeder Reihe wurde die Konzentration an TEMPOL (Inhibitor) variiert. Die Konzentration an Initiator beträgt bei der Probenreihe 2T etwa  $c(\text{BPO})=33,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=36,2 \mu\text{mol/g}$  und bei der Probenreihe 1T etwa  $c(\text{BPO})=59,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=62,7 \mu\text{mol/g}$ . Die genauen Konzentrationen sind in Tabelle 6-4 (1T) und Tabelle 6-5 (2T) auf Seite 151 zu finden.

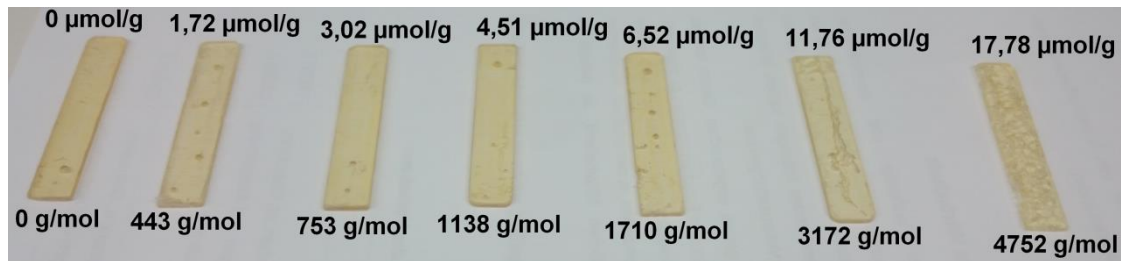


Abbildung 4-14: Stäbchen für die DMA-Messungen der Probenreihe 1T. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,5 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=64,8 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})$  in der Abbildung über den entsprechenden Stäbchen. Unter den Stäbchen ist die effektive Inhibitorkonzentration zu sehen.

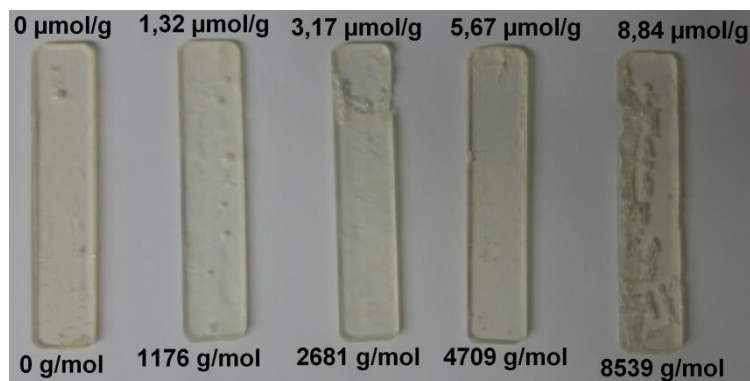


Abbildung 4-15: Stäbchen für die DMA-Messungen der Probenreihe 2T. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=34,1 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})$  in der Abbildung über den entsprechenden Stäbchen. Unter den Stäbchen ist die effektive Inhibitorkonzentration zu sehen.

Zur mechanischen Charakterisierung wurden DMA-Messungen durchgeführt und hieraus Masterkurven konstruiert. Die hierfür angefertigten Stäbchen sind in Abbildung 4-14 und Abbildung 4-15 zu sehen. Alle Probenstäbchen wurden nach der Härtung mit Isopropanol von überschüssigen oder nicht gehärteten Harz befreit. Es fällt auf, dass bei beiden Probenreihen die Stäbchen mit hoher TEMPOL-Konzentration keine Vollständige Härtung zeigen. Hierbei lassen sich deutlich die Bereiche in den Proben mit über  $8 \mu\text{mol/g}$  TEMPOL erkennen, in

---

denen das Harz nicht gehärtet ist und im Anschluss ausgewaschen wurde. In der Probenreihe 1T ist die Konzentration an Initiator (Amin und Peroxid) etwa doppelt so groß wie bei der Probenreihe 2T. Eine sinnvolle Vergleichsgröße zwischen den verschiedenen Zusammensetzungen stellt die effektive Inhibitorkonzentration  $Z_{eff}$  dar (Gleichung 58).

$$Z_{eff} = \frac{c(TEMPOL)}{c(BPO) \cdot c(DMT)} \quad (58)$$

Hier wird die Konzentration an Inhibitor im Verhältnis zu den Konzentrationen des Initiatorsystems im Reaktionssystem betrachtet. Dies wird in Abschnitt 4.3.2 näher erläutert. Der Inhibitor reagiert mit den Radikalen aus der Initiierung, bevor diese eine Polymerisation starten können. Eine hohe effektive Inhibitorkonzentration bedeutet daher eine niedrige Radikalkonzentration und eine niedrige effektive Inhibitorkonzentration eine hohe Radikalkonzentration für die Polymerisation. Das Probenstäbchen aus der Reihe 1T mit einer Inhibitorkonzentration von  $17,78 \mu\text{mol/g}$  (Abbildung 4-14) hat eine vergleichbare effektive Inhibitorkonzentration (ca.  $4700 \text{ g/mol}$ ) wie das Probenstäbchen aus der Reihe 2T mit einer Inhibitorkonzentration von  $5,67 \mu\text{mol/g}$  (Abbildung 4-15). Allerdings zeigt das Probenstäbchen aus der Reihe 1T deutlich ausgewaschene Bereiche, in denen das Reaktionsharz nicht vollständig gehärtet ist. Das Probenstäbchen aus der Reihe 2T hingegen besitzt keine ausgewaschenen Bereiche. Eine mögliche Erklärung könnte die größere Konzentration an Initiator sein. Zwei Radikale aus der Initiierung können miteinander reagieren (primäre Abbruchreaktion) und eine zu hohe Konzentration an Initiator begünstigt diese Abbruchreaktion. Außerdem ist eine höhere Inhibitorkonzentration nötig, um eine ähnliche effektive Inhibitorkonzentration zu erhalten. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei den Probenstäbchen in der Probenreihe 1T mit  $3172 \text{ g/mol}$ ,  $4752 \text{ g/mol}$  und  $8702 \text{ g/mol}$  die Konzentrationen so ungünstig liegen, dass in den ausgewaschenen Bereichen eine vollständige Härtung nicht möglich ist. Auch kleinere Luftblasen, wie sie auch in anderen Proben zu sehen sind, können aufgrund der Sauerstoffinhibierung zu einer unvollständigen Härtung führen. In Kombination mit einer hohen Inhibitorkonzentration kann dies bei den Probenstäbchen mit ausgewaschenen Bereichen zu der beobachteten, inhomogenen Härtung führen.

Im Anhang auf Seite 172 in Abbildung 6-37 sind DSC-Kurven der gehärteten Zusammensetzungen zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur zu sehen. Im Anhang ab Seite 155 in Abbildung 6-3 und Abbildung 6-4 ist aus den DMA-Messkurven (bei einer Frequenz von  $1 \text{ Hz}$ ) der Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  gegen die Temperatur aufgetragen. Hier ist die

Glasübergangstemperatur in Form eines Maximums besser bestimmbar. In Abbildung 4-16 sind die Glasübergangstemperaturen aus den DSC- und DMA-Messungen zu sehen. Die Glasübergangstemperatur sinkt mit steigender effektiver InhibitorKonzentration. Allerdings können hier bei den DMA-Messungen die Proben mit ausgewaschenen Stellen zu einer Verfälschung führen. Außerdem sind bei den DMA-Messungen nur alle 5 K Messpunkte aufgezeichnet worden (siehe Abschnitt 3.3.5). Die Unterschiede in den Glasübergangstemperaturen sind niedrig und näherungsweise kann festgelegt werden, dass die Glasübergangstemperatur unabhängig von der Konzentration an Inhibitor bzw. von der effektiven InhibitorKonzentration angesehen werden.

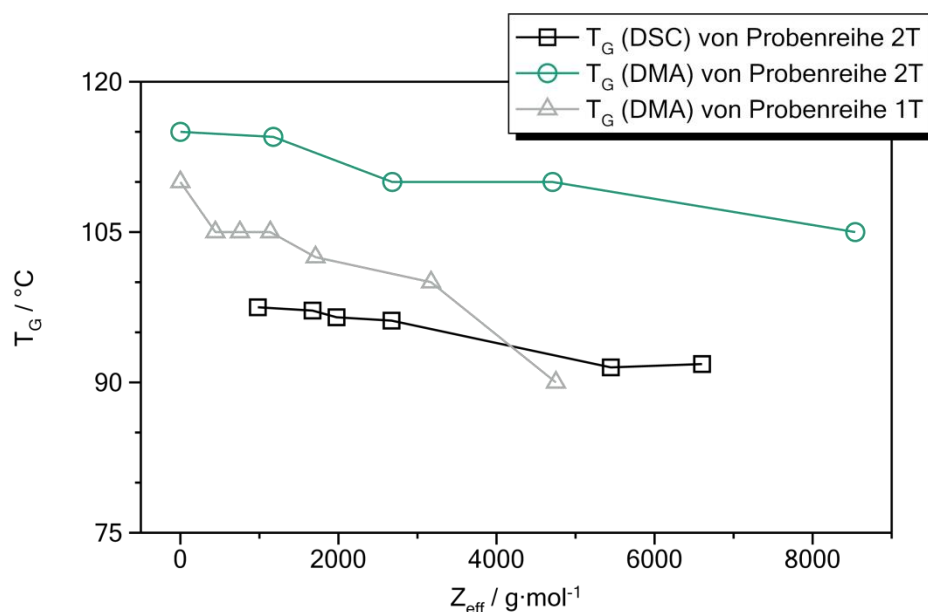


Abbildung 4-16: Glasübergangstemperatur  $T_G$  aus DSC- bzw. DMA-Messungen ( $\tan(\delta)$ ) als Funktion der effektiven InhibitorKonzentration  $Z_{eff}$  für die Probenreihen 1T und 2T.

Mit den gezeigten Probenstäbchen (Abbildung 4-14 und Abbildung 4-15) wurden Masterkurven aus den DMA-Messungen konstruiert (siehe Abschnitt 3.3.5). Diese unterscheiden sich kaum und sind auf Seite 172 in Abbildung 6-38 und Abbildung 6-39 zu sehen. Es zeigt sich eine leichte Verschiebung der Kurven zu höheren Frequenzen mit steigender InhibitorKonzentration. Dies ist gleichbedeutend mit einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur (siehe Abbildung 4-16). Um den Schubmodul bei sehr großen Frequenzen  $G_\infty$  und im Gummiplateau  $G_0$  besser vergleichen zu können, sind in Abbildung 4-17 diese Werte aus den Masterkurven gegen die effektive InhibitorKonzentration  $Z_{eff}$  aufgetragen. Die Modulwerte zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abhängigkeit von der effektiven InhibitorKonzentration. Lediglich die Probenstäbchen mit ausgewaschenen

Stellen zeigen niedrigere Modulwerte für  $G_\infty$  und im Gummiplateau. Da hier die Messung durch die ausgewaschenen Stellen verfälscht ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Eigenschaften der Materialien identisch sind und der Inhibitor nur einen geringen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften besitzt.

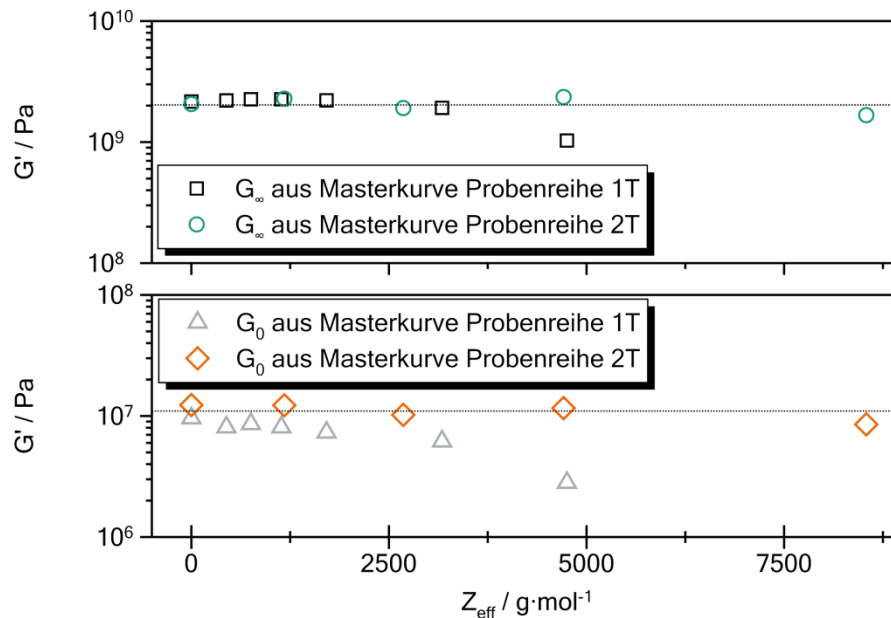


Abbildung 4-17:  $G_\infty$  und  $G_0$  als Funktion der effektiven Inhibitor-Konzentration  $Z_{eff}$  aus den Masterkurven der Probenreihen 1T und 2T mit den Probenstäbchen aus Abbildung 4-14 und Abbildung 4-15.

An die Masterkurven und Verschiebungsfaktoren wurden HN- bzw. VF-Funktionen angepasst. Die Kurvenanpassungen sind im Anhang ab Seite 160 in Abbildung 6-14 bis Abbildung 6-25 zu sehen. Die Parameter der HN- und VF-Funktion sind im Anhang auf Seite 183 in Tabelle 6-12 und Tabelle 6-13 dargestellt. Hier ist zu sehen, dass die Parameter aus der Kurvenanpassung nach der VF-Gleichung nur minimale Abweichungen zwischen den verschiedenen Zusammensetzungen zeigen. Auch die Modulwerte  $G_0$  und  $G_\infty$  (siehe auch Abbildung 4-17) sowie in der Relaxationszeit  $\tau_0$  zeigen zwischen den verschiedenen Probenstäbchen nur geringe Abweichungen. Dabei weichen die Parameter der Probenstäbchen mit ausgewaschenen Stellen (siehe Abbildung 4-14 und Abbildung 4-15) am stärksten voneinander ab. Zur Berechnung der Parameter  $C_1$  und  $C_2$  wurde als Glasübergangstemperatur für alle Probenstäbchen 100 °C verwendet. Auch diese Werte zeigen nur geringe Abweichungen zwischen den verschiedenen Zusammensetzungen.

Es kann gefolgert werden, dass die materialspezifischen Parameter und die entsprechenden mechanischen Materialeigenschaften durch die unterschiedlichen Zusammensetzungen an

Reaktivzusätzen (BPO, DMT und TEMPOL) nicht oder nur minimal beeinflusst werden. In Tabelle 4-6 sind die Mittelwerte der erhaltenen Parameter zusammen mit der Standardabweichung zwischen den Probenstäbchen aufgeführt. Die Parameter  $B$ ,  $C_1$  und  $C_2$  bewegen sich in ähnlicher Größenordnung, wie bei den Ausgangssubstanzen (Abschnitt 4.1.1).

Tabelle 4-6: Gemittelte Parameter aus den HN- und VF-Funktionen mit Standardabweichung aller Probenstäbchen mit verschiedenen Zusammensetzungen an Reaktivzusätzen.

Gemittelte Parameter	
$B / K$	$1121 \pm 171$
$T_{VF} / K$	$318 \pm 8$
$\alpha$	$0,543 \pm 0,042$
$\gamma$	$0,049 \pm 0,007$
$G_0 / Pa$	$8,21 \pm 2,59 \cdot 10^6$
$G_\infty / Pa$	$2,95 \pm 0,56 \cdot 10^9$
$\tau_0 / s$	$1,41 \pm 1,29 \cdot 10^{-10}$
$C_1$	$3,0 \pm 0,1$
$C_2 / ^\circ C$	$55,3 \pm 8,3$

#### 4.2.3. Einfluss von Füllstoffen auf die mechanischen Eigenschaften

Aus DMA-Messungen mit unterschiedlichen Füllstofftypen und -gehalten wurden ebenfalls Masterkurven konstruiert. Dabei kamen als Füllstoffe Titandioxid, Quarzsand und Glaskugeln zum Einsatz. Der Massenanteil der Monomere beträgt immer 37,5 % HPMA und 62,5 % HEMATMDI. Es wurde ein Massenanteil von 20, 40 und 60 % an Füllstoff verwendet. Bei Titandioxid wurde ein Massenanteil von 2, 4 und 6 % verwendet, da ein höherer Massenanteil nicht in das Reaktionsharz gemischt werden konnte. Das verwendete Titandioxid besitzt eine große spezifische Oberfläche (BET: 35-65 m<sup>2</sup>/g) und beeinträchtigt dadurch sehr stark die Viskosität. Hinzu kommt die katalytische Aktivität des verwendeten Titandioxids, welches einen hemmenden Einfluss auf die radikalische Polymerisation besitzt (näheres folgt in Abschnitt 4.3.4).

Wie auch schon im vorherigen Abschnitt wurde für alle verwendeten Reaktionsmischungen die Glasübergangstemperatur aus dem Verlustanteil  $\tan(\delta)$  der DMA-Messungen ermittelt. Die Kurven hierfür sind im Anhang ab Seite 156 in Abbildung 6-5 bis Abbildung 6-7 zu finden. In Abbildung 4-18 ist die Glasübergangstemperatur vergleichend gegen den Füllstoffanteil

aufgetragen. Die Füllstoffe scheinen keinen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur zu haben. Für die Masterkurvenkonstruktion und die Berechnung von  $C_1$  und  $C_2$  wurde deshalb, wie auch im vorherigen Abschnitt, 100 °C verwendet.

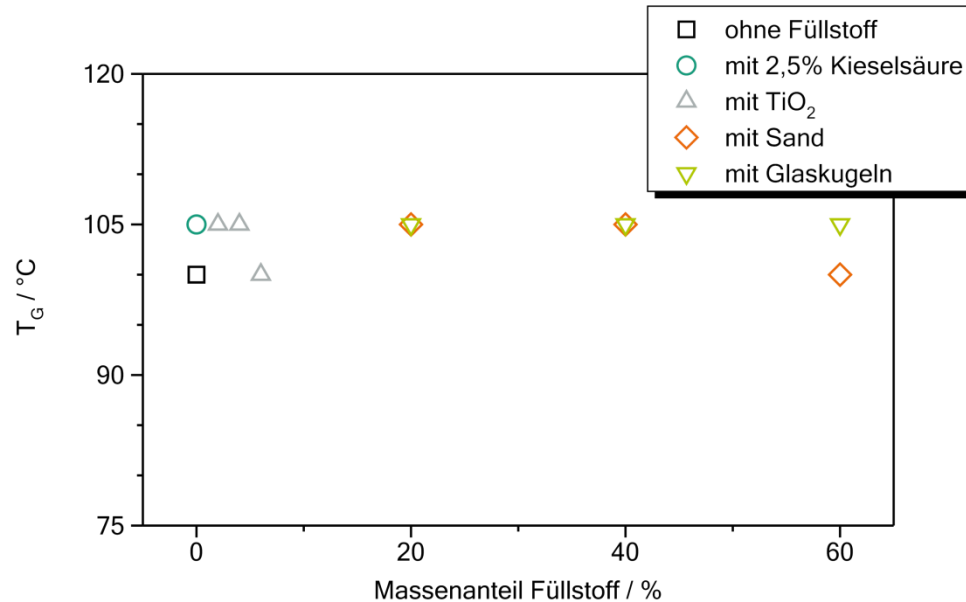


Abbildung 4-18: Glasübergangstemperatur aus DMA-Messungen ( $\tan(\delta)$ ) als Funktion des Massenanteils an Füllstoff für verschiedene Füllstofftypen.

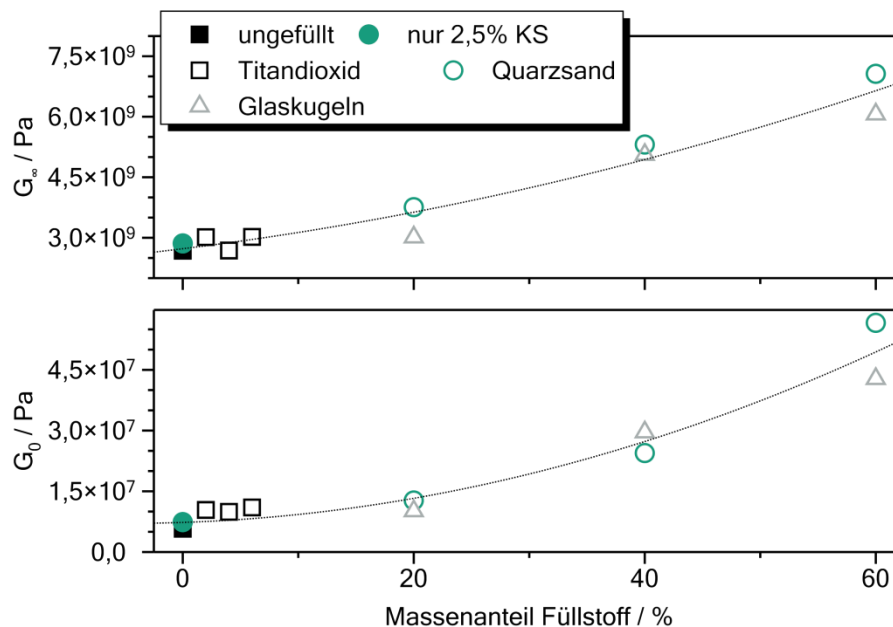


Abbildung 4-19: Übersicht der Zunahme der Modulwerte  $G_0$  und  $G_\infty$  mit zunehmenden Füllstoffanteil.



---

Die Masterkurven sind vergleichend im Anhang auf Seite 173 bis 174 für Titandioxid in Abbildung 6-40, für Quarzsand in Abbildung 6-41 und für Glaskugeln in Abbildung 6-42 zu finden. Bei den Kurven ist mit steigendem Füllstoffanteil ein größerer Wert für das Gummiplateau sowie für den Modul bei sehr großen Frequenzen erkennbar. Die Unterschiede in der Relaxationszeit sind minimal und stammen aus der Schwankung in der Glasübergangstemperatur (siehe Abbildung 4-18). Es wurden Kurvenanpassungen mit der HN- und VF-Funktion an den Masterkurven und deren Verschiebungsfaktoren durchgeführt. Diese sind im Anhang ab Seite 166 in Abbildung 6-26 bis Abbildung 6-35 zu sehen. Die Parameter sind im Anhang ab Seite 184 in Tabelle 6-14 bis Tabelle 6-15 zu sehen. Da sich die Kurven nicht stark unterscheiden sind auch die erhaltenen Parameter in ähnlichen Größenordnungen. Lediglich die Modulwerte  $G_0$  und  $G_\infty$  zeigen Unterschiede. In Abbildung 4-19 sind diese gegen den Massenanteil an Füllstoff aufgetragen. Dabei ist die Modulzunahme im Gummiplateau  $G_0$  bzw. in  $G_\infty$  unabhängig vom Füllstofftyp und hängt ausschließlich von der Füllstoffmenge ab. Der Schubmodul von Titandioxid, Quarzsand und Glas ist im Vergleich zum Modul eines Kunststoffes deutlich größer. Daher ist der resultierende Modul der gefüllten Proben in erster Linie vom Füllstoffanteil abhängig und nicht vom Füllstofftyp. Bei höheren Füllstoffanteilen spielen weitere Faktoren, wie zum Beispiel die Partikelgröße und -form zusätzlich eine wichtige Rolle.

#### **4.2.4. (Di-)elektrische Eigenschaften einer gehärteten Zusammensetzung**

Analog zum Vorgehen bei den DRS-Messungen an der Ausgangsmischung (Abschnitt 4.1.2) wurden auch die DRS-Messkurven einer gehärteten Probe mit der Zusammensetzung 37,5 % HPMA und 62,5 % HEMATMDI mit Gleichung 57 angepasst. Es wird davon ausgegangen, dass die Konzentration der Reaktivkomponenten (BPO, DMT und TEMPOL) keinen oder einen vernachlässigbaren Effekt auf die Dielektrischen Eigenschaften der gehärteten Proben besitzen. In Abbildung 4-20 sind die Messkurven für ausgewählte Temperaturen zusammen mit den Kurvenanpassungen zu sehen. Die Parameter der Kurvenanpassung sind in Tabelle 4-7 zu finden. Die Hauptrelaxation ist deutlich schwächer, als bei der nicht gehärteten Ausgangsmischung der Monomere (siehe Abschnitt 4.1.2). Durch die zusätzliche überlagerte Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen ist die Kurvenanpassung oft schwierig. Dies äußert sich vor allem in stark schwankenden Werten der Breite- und Asymmetrieparameter  $\alpha$  und  $\gamma$  für verschiedene Temperaturen. Auch  $\Delta\epsilon$  zeigt größere Abweichungen bei den verschiedenen Temperaturen.

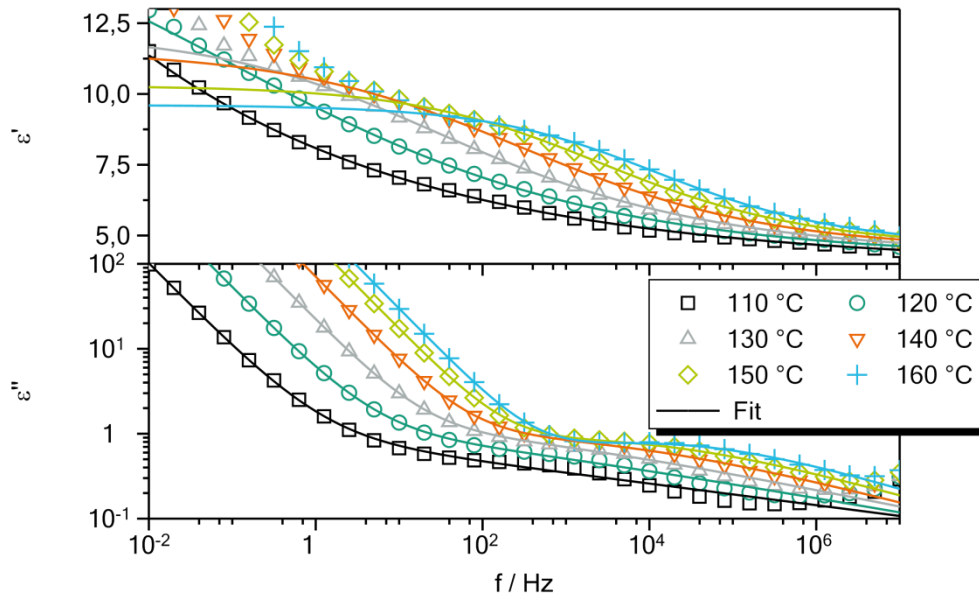


Abbildung 4-20: Real- und Imaginärteil der Permittivität einer gehärteten Probe (37,5 % HPMA und 62,5 % HEMATMDI) für ausgewählte Temperaturen (Punkte) mit einer Havriliak-Negami-Kurvenanpassung nach Gleichung 57 (Linien). Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=31,7 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=32,6 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,56 \mu\text{mol/g}$ .

Tabelle 4-7: Parameter aus der Kurvenanpassung in Abbildung 4-20 der DRS-Kurven mit der Havriliak-Negami-Funktion mit einem Zusatzterm für die Leitfähigkeit (Gleichung 57).

$T / ^\circ\text{C}$	$\epsilon_\infty$	$\Delta\epsilon$	$\tau / \text{s}$	$\alpha$	$\gamma$	$\sigma / \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
110	3,963	14,696	$3,000 \cdot 10^3$	0,993	0,128	$5,586 \cdot 10^{-11}$
120	4,199	13,208	3,873	0,211	0,830	$2,924 \cdot 10^{-10}$
130	4,310	7,843	$2,406 \cdot 10^{-2}$	0,321	0,623	$1,210 \cdot 10^{-9}$
140	4,491	7,057	$7,278 \cdot 10^{-4}$	0,292	0,906	$3,915 \cdot 10^{-9}$
150	4,536	5,758	$1,311 \cdot 10^{-4}$	0,362	0,766	$9,484 \cdot 10^{-9}$
160	4,592	5,017	$2,470 \cdot 10^{-5}$	0,396	0,777	$1,648 \cdot 10^{-8}$

An die erhaltenen Relaxationszeiten aus den HN-Parametern (Tabelle 4-7) wird eine VF-Gleichung angepasst (Abbildung 4-21). Die Parameter der VF-Funktion (siehe Bildunterschrift in Abbildung 4-21) liegen im gleichen Größenbereich wie die der DMA-Messungen im Abschnitt 4.2.2. Die Abweichung der Parameter ist allerdings größer, als zwischen den DMA- und DRS-Messungen der nicht gehärteten Ausgangsmischung in Abschnitt 4.1.2. Es ist davon auszugehen, dass der größere Fehler in der DRS-Anpassung durch die Überlagerung mit der Leitfähigkeit zustande kommt. Es ist anzunehmen, dass die Konzentrationen der Reaktivzusätze in den Reaktionsmischungen keinen signifikanten Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften der gehärteten Proben haben.

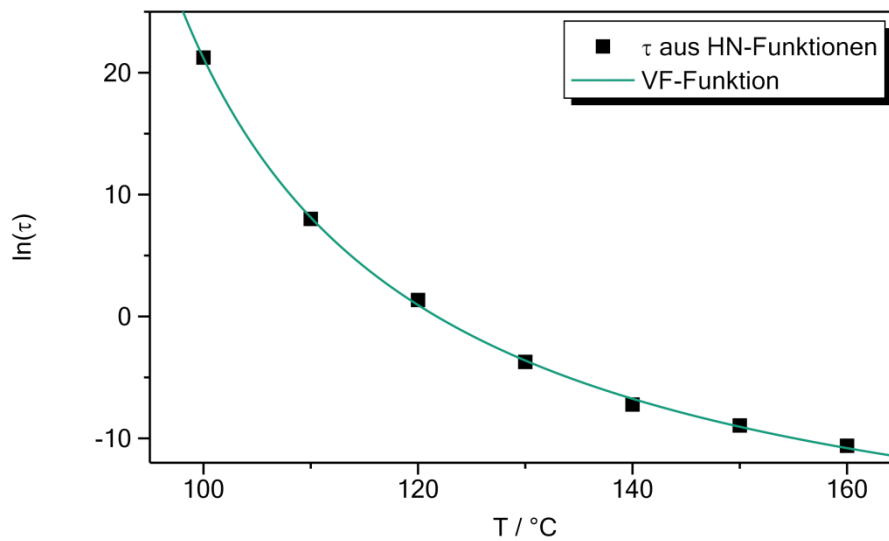


Abbildung 4-21: Relaxationszeiten aus der HN-Funktionen (Tabelle 4-7) für die DRS-Messungen in Abbildung 4-20 als Funktion der Temperatur und Anpassung mit einer Vogel-Fulcher-Funktion zur Beschreibung der temperaturabhängigen Relaxationszeiten. Parameter der VF-Funktion:  $\tau_0 = 4,39 \cdot 10^{-11}$  s,  $B=1102$  K,  $T_{VF}=349$  K.

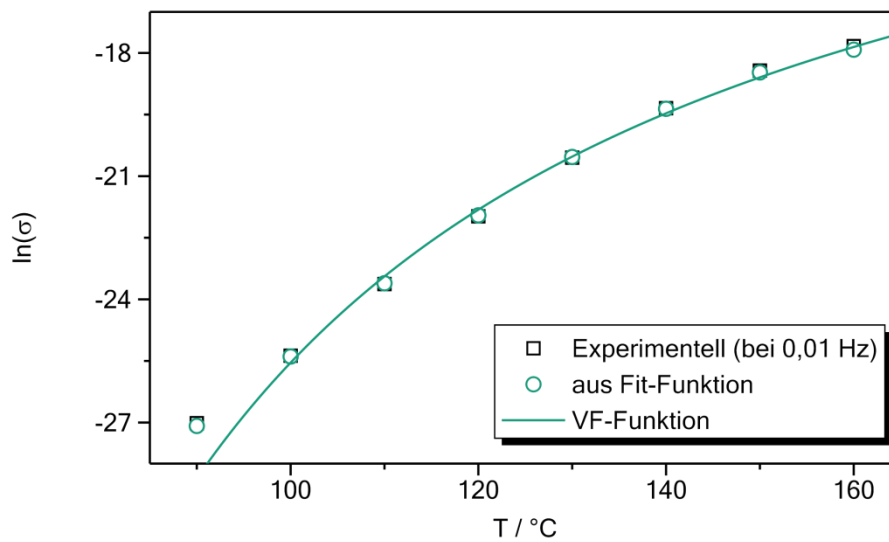


Abbildung 4-22: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur aus den DRS-Messungen für die Leitfähigkeitswerte bei 0,01 Hz (schwarze Quadrate) und für die Leitfähigkeitswerte aus Tabelle 4-7 (grüne Kreise). Parameter der VF-Funktion (durchgezogene Linie):  $\sigma_0 = 1,10 \cdot 10^{-4}$  s,  $B=1121$  K,  $T_{VF}=305$  K.

---

In Abbildung 4-22 ist die elektrische Leitfähigkeit gegen die Temperatur dargestellt. Dabei wurden, wie auch bei der Ausgangsmischung in Abschnitt 4.1.2, die Werte des Realteils der Leitfähigkeit bei 0,01 Hz verwendet (siehe Anhang auf Seite 171 in Abbildung 6-36). Zusätzlich sind die Werte aus der Kurvenanpassung mit Gleichung 57 (siehe Abschnitt 4.1.2) in Tabelle 4-7 aufgetragen. Die Leitfähigkeiten aus Tabelle 4-7 zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zu den bei 0,01 Hz bestimmten Werten. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit lässt sich mit einer modifizierten VF-Funktion darstellen (siehe Abbildung 4-22). Die Vogeltemperatur  $T_{VF}$  und der Parameter  $B$  sind in den Größenordnungen, wie die der VF-Funktion für die Relaxationszeiten (in Abbildung 4-21). Daher kann davon ausgegangen werden, dass auch im ausgehärteten Zustand die Beweglichkeit der Ladungsträger an die Beweglichkeit der Hauptrelaxation (Glasübergang) gekoppelt ist.

### 4.3. Einfluss verschiedener Reaktionsmischungen auf den Umsatzverlauf

Zur Bestimmung des zeitabhängigen Umsatzes wurden Messungen mit Hilfe der DSC und NIR-Spektroskopie durchgeführt. Dabei wurden primär die Reaktionsmischungen, an denen auch die mechanische Charakterisierung im ausgehärteten Zustand vorgenommen wurde, verwendet. Bei der Untersuchung des Einflusses der Harzzusammensetzung auf den Umsatzverlauf werden exemplarisch die DSC- und NIR-Messungen verglichen. Anschließend werden zur Betrachtung der verschiedenen Einflüsse auf den Umsatzverlauf primär die NIR-Messungen verwendet.

#### 4.3.1. Einfluss der Harzzusammensetzung auf den Umsatzverlauf

Die Umsatzzeitkurven aus den DSC-Messungen der Reaktionsmischungen mit verschiedenen Massenanteilen an HPMA sind in Abbildung 4-23 zu sehen. Es ist gut erkennbar, dass die Härtung ohne HPMA am langsamsten verläuft und ein deutlich niedrigerer Endumsatz, als bei den anderen Zusammensetzungen, erhalten wird. Die Zusammensetzung mit 75 % HPMA zeigt sowohl die schnellste Reaktion als auch den höchsten Endumsatz.

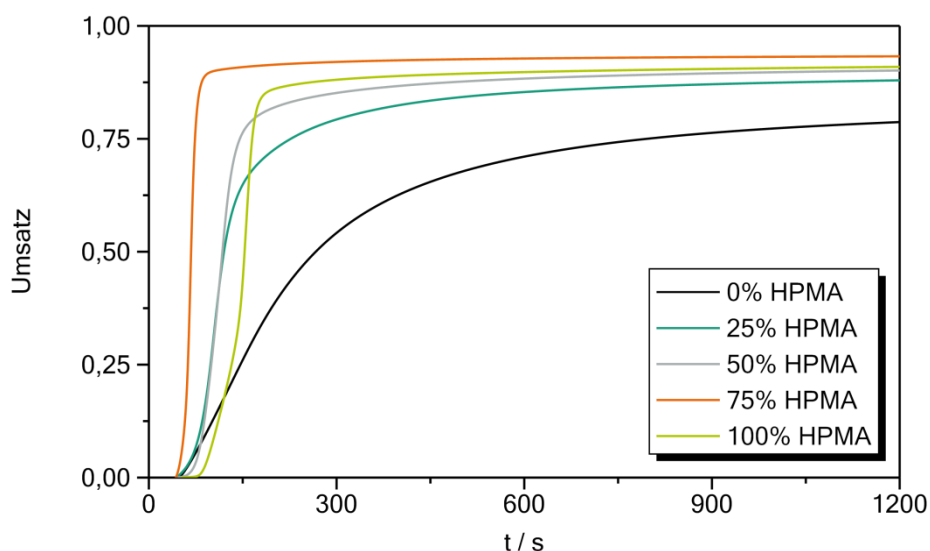


Abbildung 4-23: Umsatzverlauf aus den DSC-Messungen für verschiedene Massenanteile an HPMA in der Ausgangsmischung bei Härtungstemperatur von 23°C. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=43 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=84 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=4,3 \mu\text{mol/g}$ .

In Abbildung 4-24 sind die Umsatzzeitkurven aus den NIR-Messungen an den gleichen Reaktionsmischungen wie in Abbildung 4-23 zu sehen. Qualitativ ist der Verlauf vergleichbar

zu den Umsatzzeitkurven aus den DSC-Messungen. Auch hier ist die Reaktionsmischung ohne HPMA am langsamsten und erreicht den geringsten Endumsatz. Die Reaktionsmischung mit 75 % HPMA ist auch wieder die schnellste, allerdings erreicht sie nicht wie in der DSC-Messung den höchsten Endumsatz. Die Endumsätze sind für DSC- und NIR-Messungen unterschiedlich und unterscheiden sich auch zwischen den beiden Auswertemethoden der NIR-Messungen (Abbildung 4-24). Um dies zu verdeutlichen, sind in Abbildung 4-25 die Endumsätze aus den FTIR-ATR-, DSC- sowie den NIR-Messungen mit beiden Auswertemethoden im Vergleich dargestellt. Dabei sollen die FTIR-ATR-Endumsätze zur Validierung dienen. Diese wurden an gehärteten Proben (siehe Abschnitt 3.3.1) bestimmt und sollten den geringsten Fehler besitzen.

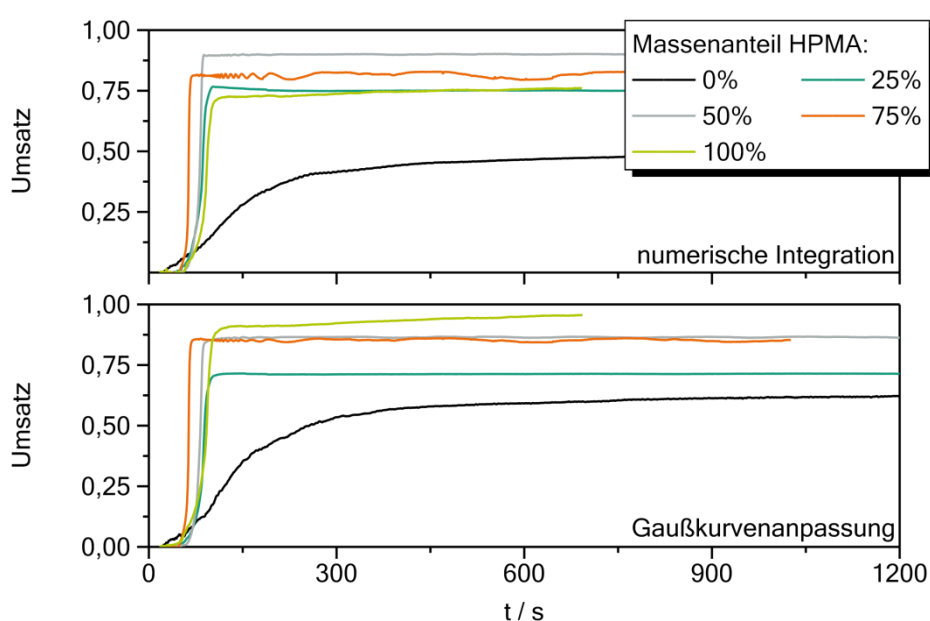


Abbildung 4-24: Umsatzzeitkurven aus den NIR-Messungen für verschiedene Massenanteile an HPMA in der Ausgangsmischung bei einer Härtungstemperatur von 23°C. Bestimmung des Umsatzes über numerische Integration (oben) und über Gaußkurvenanpassung (unten). Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=43 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=84 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=4,3 \mu\text{mol/g}$ .

Der generelle Trend ist bei allen Methoden ähnlich: Mit sinkendem Massenanteil an HPMA nimmt der Endumsatz ab. Bei den Messungen mit FTIR-ATR und NIR (numerische Integration) sinken die Endumsätze bei über 50 % HPMA geringfügig ab. Da die Viskosität der Ausgangsmischung mit sinkendem Massenanteil an HPMA zunimmt, ist die Beweglichkeit der Reaktanten bei einem geringeren Umsatz kleiner und das Reaktionsgemisch durchläuft früher den Glasübergang. Der Abfall bei Massenanteilen von über 50 % HPMA ist mit Ausnahme der numerischen Integration bei den NIR-Messungen so gering, dass von einer statistischen

Streuung ausgegangen werden kann. Bei niedrigen Massenanteilen an HPMA (unter 50 %) nimmt die Abweichung zwischen den Methoden zu. Die Endumsätze aus den DSC-Messungen liegen oberhalb der FTIR-ATR- und NIR-Messungen.

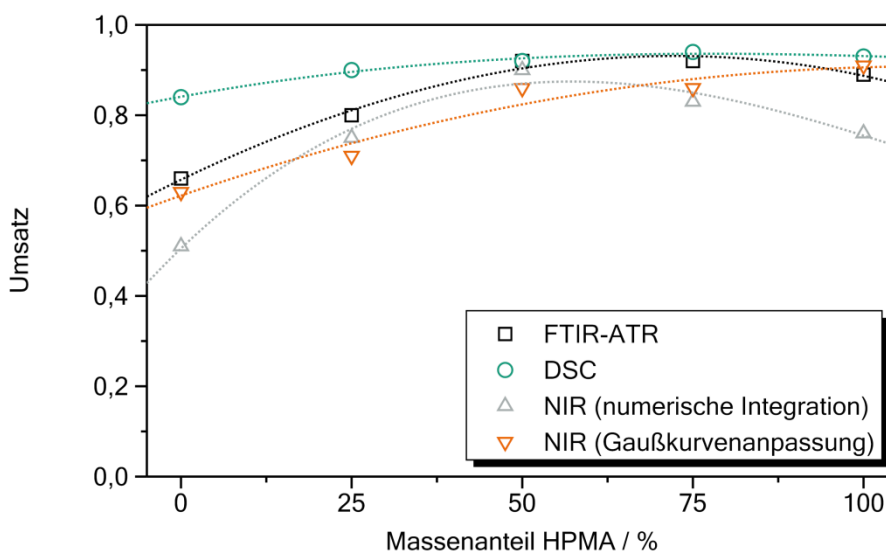


Abbildung 4-25: Vergleich der Endumsätze aus den verschiedene Methoden für Zusammensetzungen mit unterschiedlichen Massenanteil an HPMA nach der Härtung bei 23 °C.

Für alle nun folgenden Messungen des Umsatzverlaufes wurde die Harzausgangsmischung (37,5 % HPMA und 62,5 % HEMATMDI) verwendet. Außerdem werden primär die NIR-Messungen zur Diskussion verwendet. In den DSC-Messungen gibt es aufgrund des niedrigen Probenvolumens eine geringere Selbstbeschleunigung. Das Probenvolumen bei den kombinierten NIR- und US-Messungen ist etwas größer und spiegelt besser den realen Verlauf wieder, in dem 2K-Methacrylate zum Einsatz kommen.

#### 4.3.2. Einfluss der Inhibitorkonzentration auf den Umsatzverlauf

In Abbildung 4-26 sind Umsatzzeitkurven aus NIR-Messungen für Reaktionsmischungen mit unterschiedlicher Inhibitorkonzentration zu sehen. Dabei wird der Anfangsbereich, bevor ein signifikanter Anstieg im Umsatz beobachtet werden kann, mit zunehmender Inhibitorkonzentration länger. Außerdem wird der Verlauf der Umsatzzeitkurve mit zunehmender Inhibitorkonzentration flacher. Bis auf die Reaktionsmischung mit einer Inhibitorkonzentration von  $17,32 \mu\text{mol/g}$  erreichen alle Zusammensetzungen in etwa den gleichen Endumsatz.

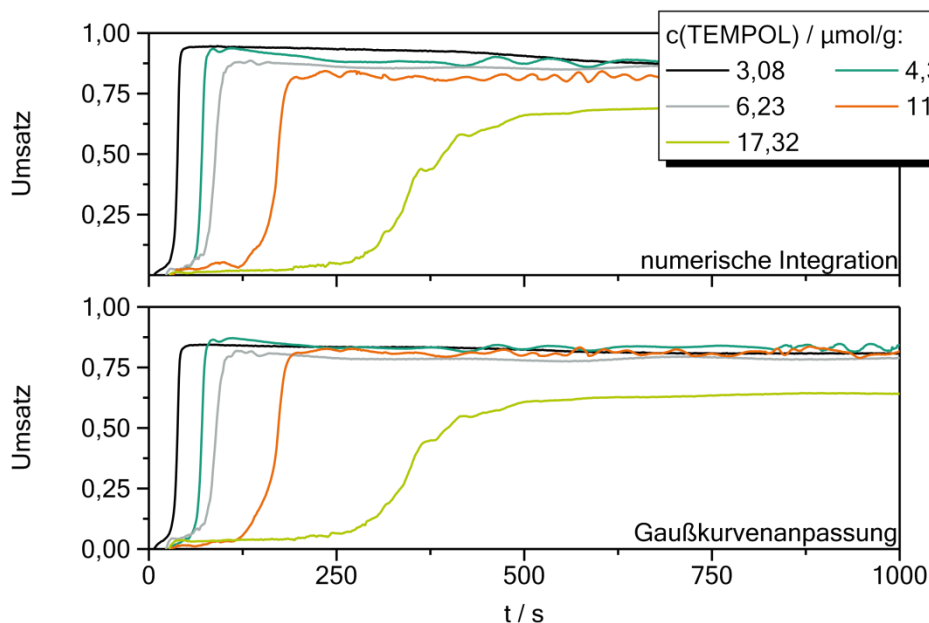


Abbildung 4-26: Umsatzzeitkurven aus NIR-Messungen bei einer Härtungstemperatur von 23 °C für verschiedene Inhibitor-konzentrationen. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=62,6 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})$  in der Legende.

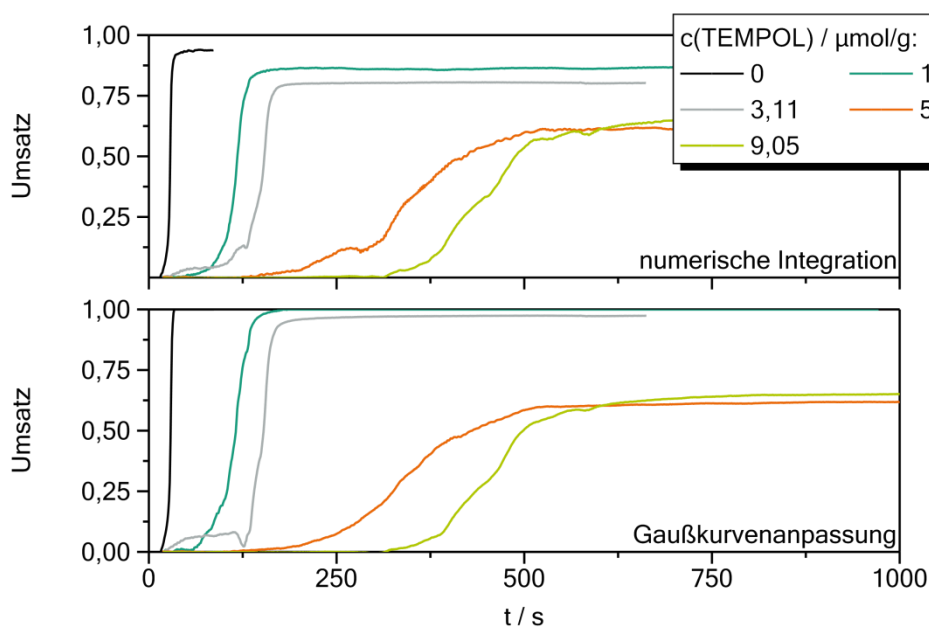


Abbildung 4-27: Umsatzzeitkurven aus NIR-Messungen bei einer Härtungstemperatur von 23 °C für verschiedene Inhibitor-konzentrationen. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=33,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=36,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})$  in der Legende.

In Abbildung 4-27 sind Umsatzzeitkurven mit etwa der halben Konzentration an Initiator (BPO und DMT) im Vergleich zu den Messungen in Abbildung 4-26 zu sehen. Auch hier



---

wurde die Inhibitorkonzentration variiert. Wieder ist mit zunehmender Inhibitorkonzentration eine längere Zeit bis zum signifikanten Anstieg des Umsatzes zu beobachten und der Verlauf der Umsatzzeitkurven wird mit zunehmender Inhibitorkonzentration flacher. Anders als in den Umsatzzeitkurven aus Abbildung 4-26 ist eine Abnahme des Endumsatzes mit zunehmender Inhibitorkonzentration deutlicher ausgeprägt. Ergänzend sind im Anhang auf Seite 175 in Abbildung 6-43 Umsatzkurven aus DSC-Messungen zu sehen (aus den gleichen Reaktionsmischungen wie in Abbildung 4-27). Der Reaktionsverlauf flacht mit zunehmender Inhibitorkonzentration deutlicher ab, als bei den NIR-Messungen (Abbildung 4-27). Außerdem ist bei den DSC-Messungen der Endumsatz später erreicht, als bei den NIR-Messungen. Da sich die exotherme Reaktion selbst beschleunigt, kann der flachere Kurvenverlauf der DSC-Messungen in Abbildung 6-43 auf das geringe Probenvolumen in den DSC-Messungen im Vergleich zu den NIR-Messungen zurückgeführt werden. Zusätzlich kann der Wärmetransport durch den Aluminium-Tiegel in den DSC-Messungen eine weitere Verzögerung verursachen.

Im Anhang auf Seite 175 in Abbildung 6-44 sind die Endumsätze gegen die effektive Inhibitorkonzentration  $Z_{eff}$  der verschiedenen Methoden vergleichend dargestellt. Der Endumsatz ist von der effektiven Inhibitorkonzentration unabhängig und liegt bei etwa 90 %. Bei den NIR-Messungen ist ein Abfall des Endumsatzes mit steigender effektive Inhibitorkonzentration  $Z_{eff}$  zu sehen. Die NIR-Messungen wurden in Reflexion von oben durchgeführt. Falls durch Sauerstoffinhibierung eine nicht vollständig gehärtete Oberfläche entsteht (siehe Abschnitt 3.3.8 bzw. Abschnitt 4.5), könnte diese die Messungen verfälschen. Die Messzelle wurde während der Messung mit Stickstoff gespült, um eine Sauerstoffinhibierung zu unterbinden, dennoch kann vor allem beim Einfüllen Luft in die Kammer gelangt sein. Auch können die nicht gehärteten Bereich in den Proben oder ggf. auftretende Luftbläschen im Messbereich der NIR-Sonde liegen. Dies würde auch die Streuung der Messungen erklären (siehe Abschnitt 4.2.2 auf Seite 72 in Abbildung 4-14 und in Abbildung 4-15).

#### **4.3.3. Betrachtung der Induktionszeit in Abhängigkeit der effektiven Inhibitorkonzentration**

Um die charakteristische Zeit bis zum Beginn der Reaktion bzw. die signifikante Änderung im Umsatz der Doppelbindung genauer zu untersuchen, wurde diese über ein definiertes Vorgehen aus den NIR- und DSC-Messungen (Abbildung 4-26, Abbildung 4-27 und Abbildung 6-43) ermittelt. Hierfür wurde eine Wendetangente im Wendepunkt der Umsatzzeitkurve

gelegt und der Schnittpunkt dieser mit der X-Achse (Umsatz=0) als Induktionszeit  $t_{IP}$  definiert. Dieses Vorgehen ist in Abbildung 4-28 exemplarisch an einer NIR-Messung verdeutlicht. Mit diesem Vorgehen ist sichergestellt, dass die Induktionszeit nicht zu stark von Messfehlern wie z.B. einer verschobener Umsatzzeitkurve oder verfälschten Umsatzwerten abhängt.

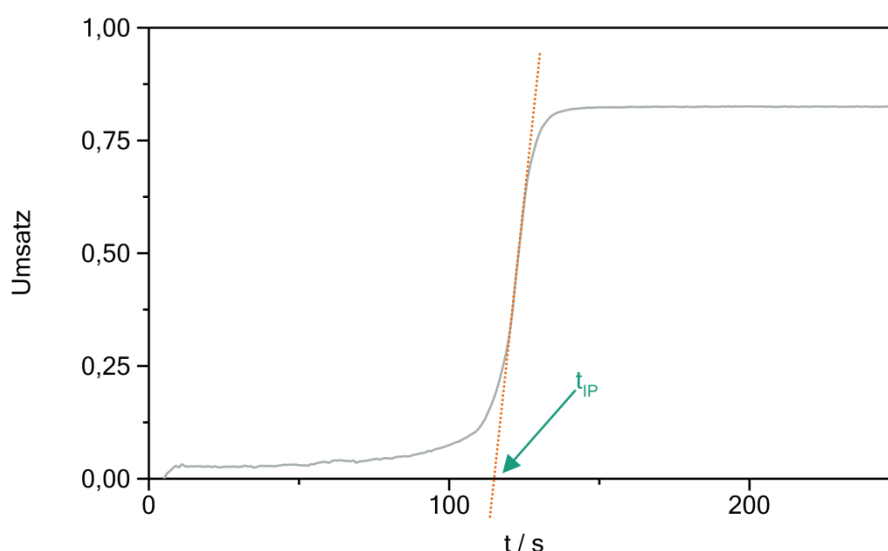


Abbildung 4-28: Exemplarische Darstellung für die Bestimmung der Induktionszeit über eine Wendetangente aus einer NIR-Messung. Härtung bei 23 °C mit  $c(\text{BPO}) = 31,7 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT}) = 62,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL}) = 4,24 \mu\text{mol/g}$ .

Tabelle 4-8: Konzentrationen weiterer Reaktionsmischungen mit konstanter effektiver Inhibitorkonzentration (1-4) und verschiedener Initiatorkonzentrationen (AA-BB).

Bezeichnung	$c(\text{BPO})$ / $\mu\text{mol/g}$	$c(\text{DMT})$ / $\mu\text{mol/g}$	$c(\text{TEMPOL})$ / $\mu\text{mol/g}$	$Z_{\text{eff}}$
1	34,07	33,18	3,46	3065 g/mol
2	44,15	33,19	4,35	2970 g/mol
3	58,41	32,67	5,14	2694 g/mol
4	58,41	60,76	10,95	3086 g/mol
AA	59,27	62,22	4,24	1151 g/mol
BA	31,72	62,22	4,24	2150 g/mol
BB	31,72	34,22	4,09	3772 g/mol
AB	59,27	34,22	4,09	2018 g/mol

Im Folgenden werden Messungen gezeigt, bei denen die Konzentration an Initiator (BPO und DMT) in den Zusammensetzungen variiert wurde. Die Konzentration des Inhibitors TEMPOL

wurde in den Reaktionsmischungen AA, AB, BA und BB konstant gehalten (siehe Tabelle 4-8). Bei einer weiteren Messreihe (1 bis 4) wurde die Konzentration aller Reaktivzusätze (BPO, DMT und TEMPOL) variiert, aber die effektive Inhibitorkonzentration  $Z_{eff}$  konstant gehalten (siehe Tabelle 4-8). Die Umsatzkurven aus NIR-Messungen sind in Abbildung 4-29 zu sehen. Ergänzend gibt es für die Reaktionsmischungen 1 bis 4 im Anhang auf Seite 176 in Abbildung 6-45 Umsatzkurven aus DSC-Messungen.

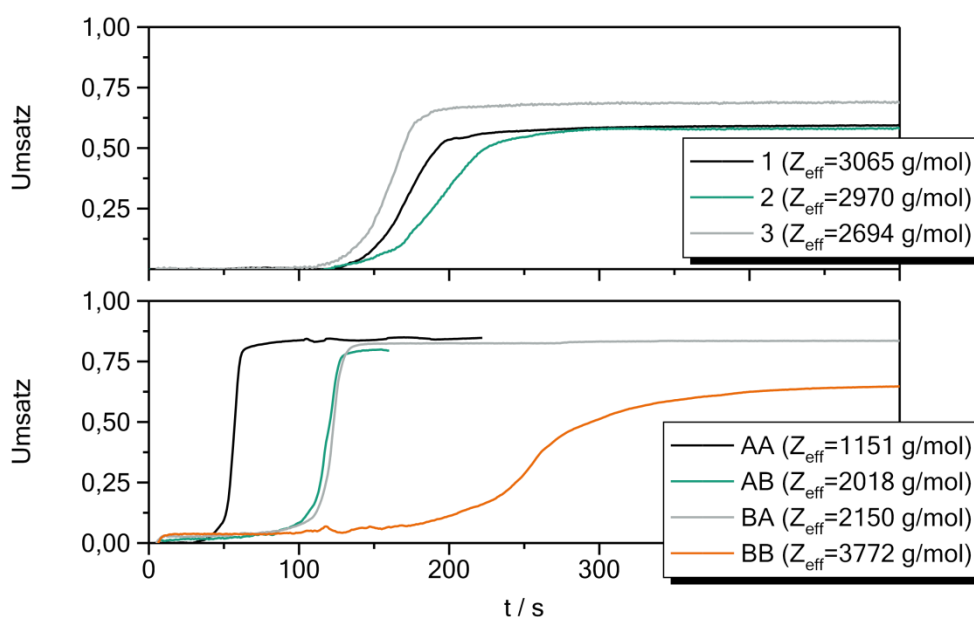


Abbildung 4-29: Umsatzzeitkurven aus NIR-Messungen mit Gaußkurvenanpassung für Zusammensetzungen mit gleicher effektiver Inhibitorkonzentration (oben) und verschiedener Initiatorkonzentration (unten). Härtung bei 23 °C. Die Konzentrationen der Zusammensetzungen sind in Tabelle 4-8 zu finden.

Mit diesen Versuchen soll gezeigt werden, dass die Induktionszeit nur von der effektiven Inhibitorkonzentration abhängig ist. Bei den Reaktionsmischungen AA, AB, BA und BB zeigen sich verschiedene Induktionszeiten (Abbildung 4-29). Dies ist zu erwarten, da die effektive Inhibitorkonzentration unterschiedlich ist. Bei den Reaktionsmischungen mit konstanter effektiver Inhibitorkonzentration (1 bis 4) zeigen sich nur geringfügige Schwankungen in der Induktionszeit (Abbildung 4-29 und Abbildung 6-45).

Die bestimmten Induktionszeiten für alle Reaktionsmischungen aus diesem Abschnitt sind in Abbildung 4-30 gegen die effektive Inhibitorkonzentration  $Z_{eff}$  aufgetragen. Dabei sind im oberen Teil von Abbildung 4-30 die Induktionszeiten aus den NIR-Messungen nach Reaktionsmischungen aufgeschlüsselt (siehe Abschnitt 6.2), dargestellt. Im unteren Teil sind alle ermittelten Induktionszeiten getrennt nach NIR- und DSC-Messungen dargestellt. Es zeigt

sich ein linearer Zusammenhang. Die Induktionszeit hängt demnach von der effektiven Inhibitorkonzentration ab, unabhängig davon, welcher Reaktivzusatz variiert wird. Außerdem spielt es keine Rolle, mit welcher Messmethode der Umsatzzeitverlauf ermittelt wurde. Auf die Bedeutung der ermittelten Induktionszeiten für das Reaktionssystem wird im Abschnitt der Reaktionskinetik (Abschnitt 4.4.1) genauer eingegangen.

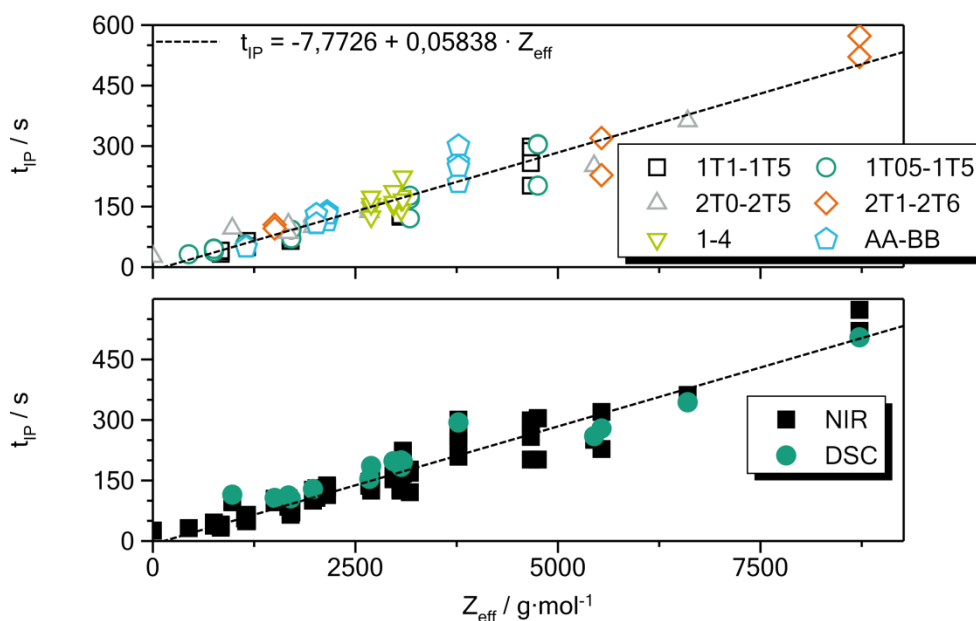


Abbildung 4-30: Induktionszeit in Abhängigkeit von der effektiven Inhibitorkonzentration. Die Induktionszeiten nach Reaktionsmischungen (oben) und der verwendeten Messmethode (unten) aufgeschlüsselt.

#### 4.3.4. Einfluss der Füllstoffe auf den Umsatzverlauf

Da in den Reaktionsmischungen mit Füllstoff 2,5 % pyrogene Kieselsäure enthalten sind, um eine Sedimentation zu verhindern (Abschnitt 3.2), ist in Abbildung 4-31 der Vergleich zwischen einer Reaktionsmischung ohne Füllstoff und Reaktionsmischungen mit verschiedenen Massenanteilen pyrogener Kieselsäure (ebenfalls ohne Füllstoff) dargestellt. Die Konzentrationen an Reaktivzusätzen ist bei allen Reaktionsmischungen in diesem Abschnitt gleich (siehe Bildunterschrift). Es zeigen sich nur geringfügige Unterschiede zwischen den Umsatzverläufen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die pyrogene Kieselsäure keinen signifikanten Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat.

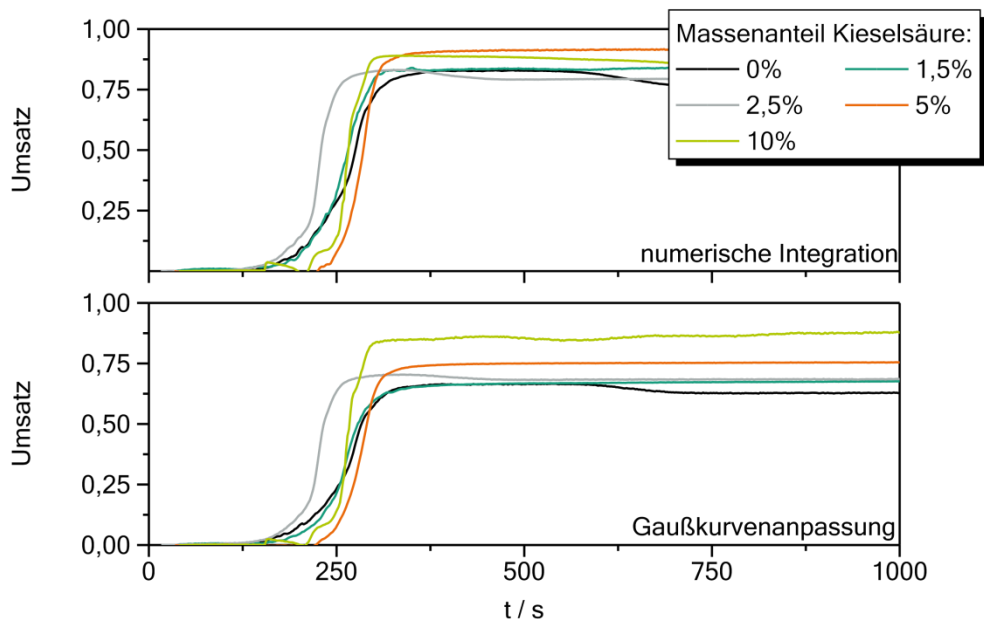


Abbildung 4-31: Umsatzzeitkurven für Reaktionsmischungen mit unterschiedlichen Massenanteil an pyrogener Kieselsäure aus NIR-Messungen bei 23 °C mit numerischer Integration (oben) und Gaußkurvenanpassung (unten). Konzentrationen in den Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=58,8 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=59,8 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,43 \mu\text{mol/g}$ .

Die Umsatzzeitkurven von gefüllten Reaktionsmischungen mit verschiedenen Massenanteilen an Titandioxid sind in Abbildung 4-32 (NIR-Messungen) zu sehen. Ergänzend sind im Anhang in Abbildung 6-46 auf Seite 176 die DSC-Messungen zu finden. Hierbei steigt die Induktionszeit mit höherem Massenanteil an Titandioxid an. Das verwendete Titandioxid hat eine große spezifische Oberfläche (BET: 35-65  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Es ist davon auszugehen, dass dies die Reaktion beeinflusst, und die Ursache für die steigende Induktionszeit mit zunehmendem Massenanteil Titandioxid ist. Das verwendete Titandioxid wird unter anderem in photokatalytischen Reaktionen verwendet. Dabei wird von radikalischen Reaktionsmechanismen ausgegangen.<sup>[74-75]</sup> In den Reaktionsmischungen dieser Arbeit kann dies zu einer Reaktion mit den Radikalen aus der Initiierung führen und deshalb, ähnlich wie der Inhibitor TEMPOL, die längere Induktionszeit erklären. Die Messungen mit der NIR-Spektroskopie wurden vor den DSC-Messungen durchgeführt und zwischen den Messungen gab es teilweise Lagerzeiten von mehreren Tagen. Da der Füllstoff in Komponente A und B enthalten ist, kann eine Reaktion mit Benzoylperoxid (BPO) im Vorfeld nicht ausgeschlossen werden.<sup>[74]</sup> Dadurch würde die Konzentration an BPO mit zunehmender Lagerzeit abnehmen, was die größeren Induktionszeiten in den DSC-Messungen (in Abbildung 6-46 auf Seite 176) erklären kann. Auch eine direkte Reaktion des Titandioxids mit den Monomeren ist

möglich.<sup>[76]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine weiteren Untersuchungen in diese Richtung durchgeführt.

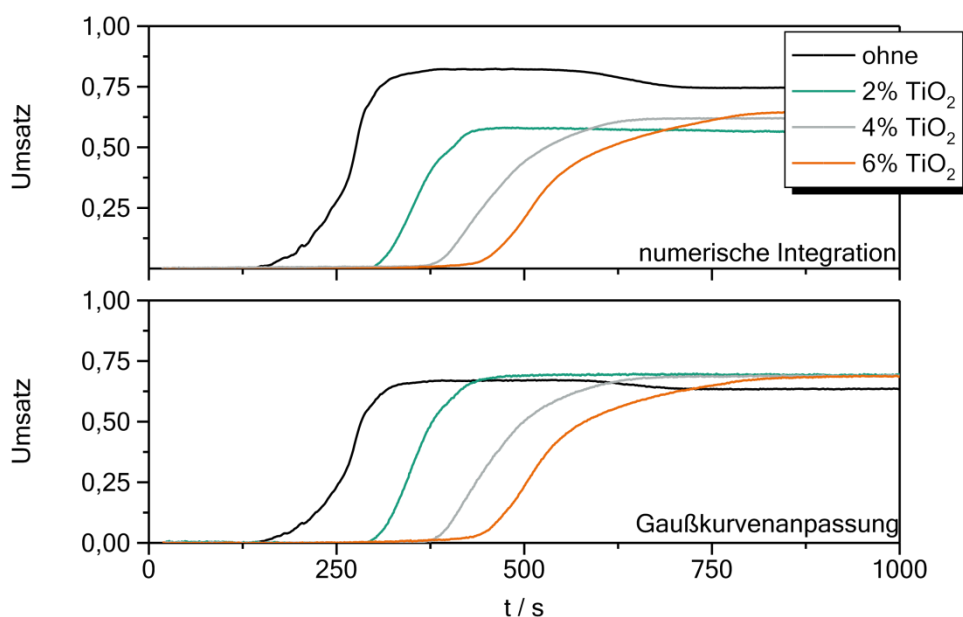


Abbildung 4-32: Umsatzzeitkurven für Reaktionsmischungen mit unterschiedlichen Massenanteil an Titandioxid aus NIR-Messungen bei 23 °C mit numerischer Integration (oben) und Gaußkurvenanpassung (unten). Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,5 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,44 \mu\text{mol/g}$ .

In Abbildung 4-33 sind die Umsatzzeitkurven aus den NIR-Messungen für Reaktionsmischungen mit verschieden Massenanteil an Quarzsand zu sehen. Es ist ein steilerer Verlauf der Messkurven im Vergleich zur ungefüllten Reaktionsmischung zu beobachten. Die Kurven scheinen außerdem eine längere Induktionszeit zu besitzen. Dies könnte an einer gehinderten Diffusion der Monomere durch den Füllstoff zustande kommen. Der Effekt der längeren Induktionszeit ist allerdings sehr gering. Insgesamt scheint der Quarzsand keinen größeren Einfluss auf die Reaktion zu besitzen. Der niedrigere Endumsatz in den NIR-Messungen lässt sich durch ein Abschwächen bzw. diffuser Reflektion des reflektierten NIR-Signals durch den Füllstoff erklären. Entsprechend sind die NIR-Ergebnisse nur bedingt interpretierbar. Unterschiedliche Vorgehensweisen bei der Datenauswertung und Anpassung der Gaußkurven an die NIR-Spektren brachten keine Verbesserung. Das Signal am NIR-Detektor ist durch Streuung und Absorption an den Füllstoffpartikeln deutlich schwächer, als bei ungefüllten Zusammensetzungen. Die Endumsätze aus den FTIR-ATR-Messungen liefern vergleichbare Endumsätze zu den DSC-Messungen (im Anhang auf Seite 177 in

Abbildung 6-47). Diese liegen im Bereich der ungefüllten Zusammensetzungen. Der Quarzsand hat demnach keine Auswirkung auf den erreichten Endumsatz.

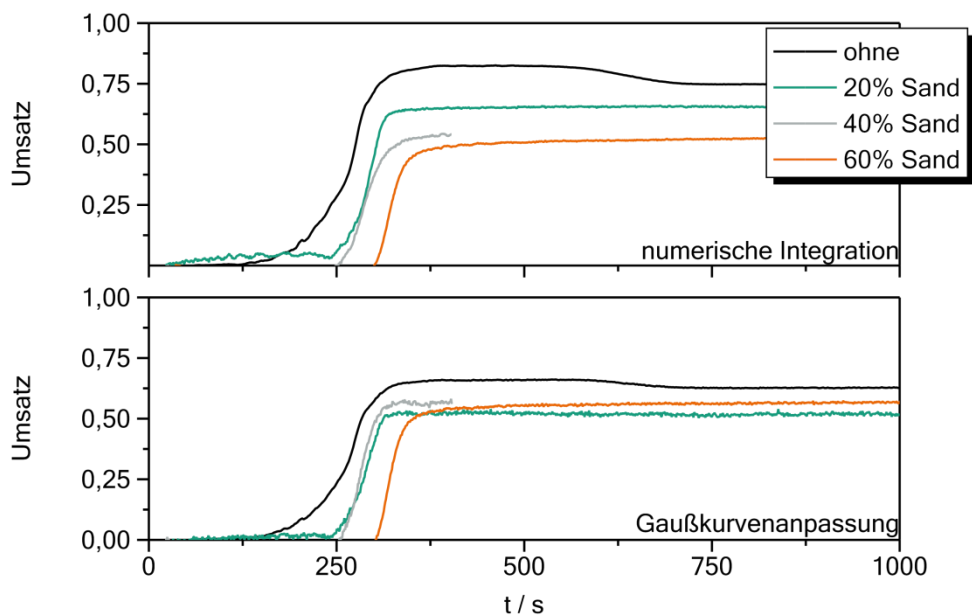


Abbildung 4-33: Umsatzzeitkurven für Reaktionsmischungen mit unterschiedlichen Massenanteil an Quarzsand aus NIR-Messungen bei 23 °C mit numerischer Integration (oben) und Gaußkurvenanpassung (unten). Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=58,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,1 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,42 \mu\text{mol/g}$ .

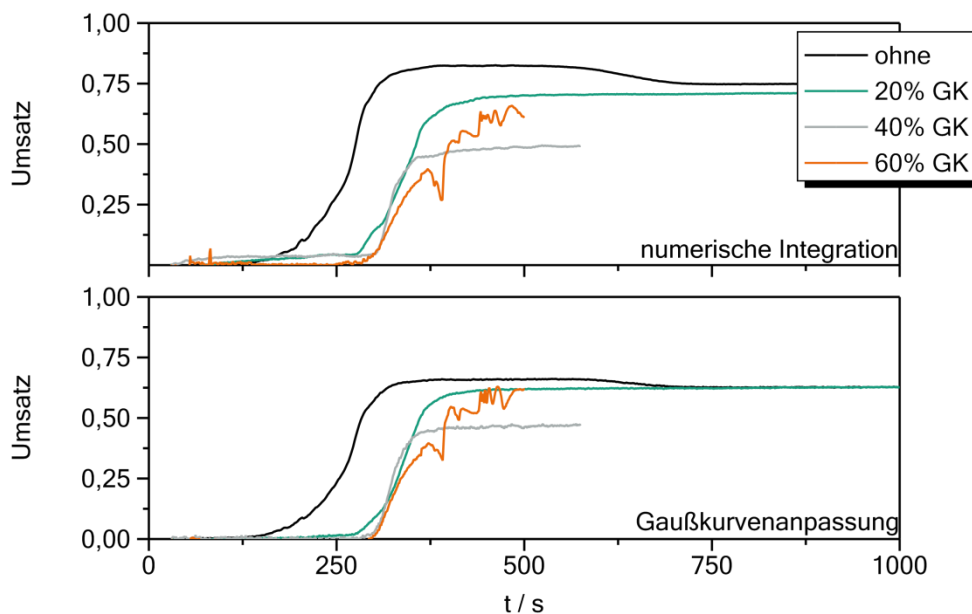


Abbildung 4-34: Umsatzzeitkurven für Reaktionsmischungen mit unterschiedlichen Massenanteil an Glaskugeln aus NIR-Messungen bei 23 °C mit numerischer Integration (oben) und Gaußkurvenanpassung (unten). Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,0 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,44 \mu\text{mol/g}$ .

Ähnlich wie die mit Quarzsand gefüllten Reaktionsmischungen verhalten sich die Zusammensetzungen mit Glaskugeln als Füllstoff. In Abbildung 4-34 sind die Umsatzzeitkurven aus den NIR-Messungen und im Anhang auf Seite 177 in Abbildung 6-48 die Umsatzzeitkurven aus den DSC-Messungen zu sehen. Bei den NIR-Messungen traten vor allem gegen Ende Härtung starke Reflexionen auf, die die Messungen stark beeinflusst haben. Bei der Probe mit 60 % Glaskugeln konnte auch mit mehrfachen Wiederholungen keine glatte Kurve erhalten werden. Bezüglich der Induktionszeit ist der Verhalten der mit Glaskugeln gefüllten Zusammensetzungen vergleichbar mit den Zusammensetzungen die mit Quarzsand gefüllt sind.

Zusammenfassend zeigen die DSC-Messungen bei gefüllten Zusammensetzungen bessere Ergebnisse, als die NIR-Messungen. Dies zeigt die Limitierung der NIR-Messungen wobei hier der Fehler vor allem im Endumsatz liegt. Der Verlauf lässt sich dennoch mit den NIR-Messungen qualitativ verfolgen. In Abbildung 4-35 sind zur Übersicht die Induktionszeiten ( $t_{IP}$ ) und die Zeit bis zum Erreichen des halben Umsatzes ( $t_{1/2}$ ) dargestellt. Hier ist der Einfluss von Titandioxid auf die Induktionszeit gut zu erkennen.

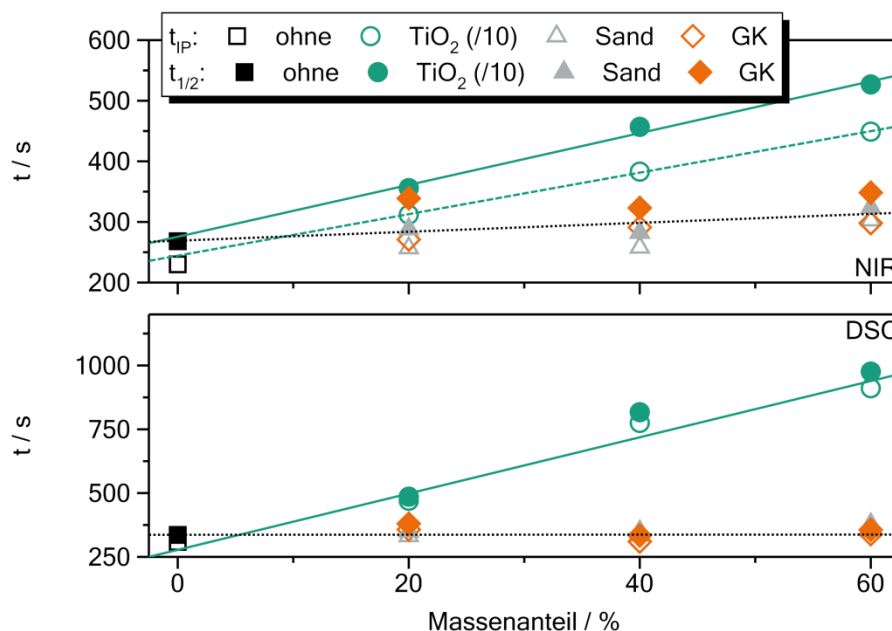


Abbildung 4-35: Vergleich der Induktionszeiten ( $t_{IP}$ ) und der Zeit bis zum Erreichen des halben Umsatzes ( $t_{1/2}$ ) aus den NIR-Messungen (oben) und den DSC-Messungen (unten) für Reaktionsmischungen mit verschiedenem Anteil an Füllstoffen.



---

#### 4.4. Modellierung der Reaktionskinetik

Zur Modellierung der Reaktionskinetik wurden verschiedene Ansätze verwendet: Ein vereinfachtes, mechanistisches Modell, ein in der Literatur beschriebenes mechanistisches Modell nach Achilias und Sideridou (AS)<sup>[30]</sup> und ein empirisches Modell. Diese werden in folgendem Abschnitt vorgestellt und verglichen. Zunächst werden die mechanistischen Modelle betrachtet. Dabei wird als erstes anhand einer Vereinfachung eine Möglichkeit vorgestellt, die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung aus den Experimenten zu ermitteln. Anschließend werden ausgewählte Umsatzverläufe mit dem vereinfachten mechanistischen Modell simuliert und die übrigen Geschwindigkeitskonstanten durch Kurvenanpassungen bestimmt. Schließlich wird eine Diffusionskontrolle, basierend auf der freien Volumentheorie zum Modell ergänzt. Das so erhaltene, vereinfachte Modell wird mit dem Modell nach AS verglichen. Die fehlenden Geschwindigkeitskonstanten der Nebenreaktionen werden durch Kurvenanpassungen an gemessene Umsatzverläufe ermittelt. Für die spätere Modellierung der zeitabhängigen physikalischen Größen, wie Modul oder Permittivität, sind die mechanistischen Modelle zu komplex. Deshalb wird ein empirisches Modell getestet und mit den mechanistischen Modellen verglichen. Hier wird zusätzlich eine Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten und der Diffusionskontrolle getestet.

##### 4.4.1. Mechanistische Modelle

###### *Vereinfachtes mechanistisches Modell ohne Diffusionskontrolle*

Aufgrund der hohen Komplexität eines vollständigen reaktionskinetischen Gleichungssystems und der damit verbundenen hohen Anzahl an Parametern ist eine Vereinfachung sinnvoll. Hierfür werden alle Nebenreaktionen (siehe Tabelle 2-1 auf Seite 10 in Abschnitt 2.2) vernachlässigt sowie alle Radikale als gleichwertig angesehen und damit zu einem allgemeinen Radikal  $R^{\cdot}$  zusammengefasst. Auch die beiden Monomere werden als gleich reaktiv betrachtet und zu einem allgemeinen Monomer  $M$  zusammengefasst. Dadurch vereinfachen sich die Reaktionen auf die in Tabelle 4-9 dargestellten Teilschritte. Die hieraus abgeleiteten Bilanzgleichungen sind in Gleichung 59 a-e zu sehen.

Zunächst werden mit dem vereinfachten Modell Betrachtungen zum Einfluss der effektiven InhibitorKonzentration auf die Reaktionskinetik angestellt (siehe auch Abschnitt 4.3.3).

Tabelle 4-9: Auflistung der Reaktionen, die bei der vereinfachten Reaktionskinetik beachtet werden. A=DMT, I=BPO, M=Monomer (HEMATMDI und HPMA), Z=TEMPOL, R'=Radikal, D=nicht Reaktive Substanz und O<sub>2</sub>= Sauerstoff.

Initiierung	$A + I \xrightarrow{k_d} 2R' + D$	
Wachstum	$R' + M \xrightarrow{k_p} R'$	
Abbruch	$2R' \xrightarrow{k_t} D$	Rekombination   Disproportionierung
Inhibierung	$R' + Z \xrightarrow{k_z} D$	Durch Inhibitor
	$R' + O_2 \xrightarrow{k_o} D$	Durch Sauerstoff

$$\frac{dc(A)}{dt} = -k_d \cdot c(A) \cdot c(I) \quad (59a)$$

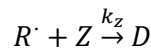
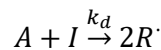
$$\frac{dc(I)}{dt} = -k_d \cdot c(A) \cdot c(I) \quad (59b)$$

$$\frac{dc(M)}{dt} = -k_p \cdot c(R') \cdot c(M) \quad (59c)$$

$$\frac{dc(R')}{dt} = 2f \cdot k_d \cdot c(A) \cdot c(I) - 2k_t \cdot c(R')^2 - k_z \cdot c(Z) \cdot c(R') \quad (59d)$$

$$\frac{dc(Z)}{dt} = -k_z \cdot c(Z) \cdot c(R') \quad (59e)$$

Wie in den Experimenten in Abschnitt 4.3.2 zu sehen ist, steigt die Induktionszeit  $t_{IP}$  mit steigender effektiver Inhibitorkonzentration  $Z_{eff}$ . Anfangs ist kein beobachtbarer Umsatz der Monomere nachweisbar. Daraus lässt sich ableiten, dass die in diesem Zeitraum entstehenden Radikale sofort mit dem Inhibitor reagieren und damit  $k_z \gg k_p$  gilt. In der Induktionszeit  $t_{IP}$  finden daher näherungsweise nur folgende Reaktionen statt:



Es gelten daher während der Induktionsphase die Gleichungen 60 a-d. Außerdem kann für die Radikalkonzentration das Bodenstein'sche Quasistationaritätsprinzip verwendet werden, da davon ausgegangen werden kann, dass  $k_d \ll k_z$  ist.

$$\frac{dc(A)}{dt} = -k_d \cdot c(A) \cdot c(I) \quad (60a)$$

$$\frac{dc(I)}{dt} = -k_d \cdot c(A) \cdot c(I) \quad (60b)$$

$$\frac{dc(R^\cdot)}{dt} = 2k_d \cdot c(A) \cdot c(I) - k_z \cdot c(Z) \cdot c(R^\cdot) - 2k_t \cdot c(R^\cdot)^2 \quad (60c)$$

$$\frac{dc(Z)}{dt} = -k_z \cdot c(Z) \cdot c(R^\cdot) \quad (60d)$$

Unter diesen Annahmen wird Gleichung 61 für die Radikalkonzentration erhalten. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Radikalkonzentration sehr niedrig ist und die Abbruchreaktion vernachlässigbar ist.

$$c(R^\cdot) = \frac{2k_d}{k_z} \cdot \frac{c(A) \cdot c(I)}{c(Z)} \quad (61)$$

Gleichung 61 kann in die Bilanzgleichung des Inhibitors (Gleichung 60d) eingesetzt werden. Es wird angenommen, dass die Polymerisation der Monomere nicht stattfindet, solange der Inhibitor in der Reaktionsmischung vorhanden ist. Die Polymerisation setzt erst dann ein, wenn der Inhibitor vollständig aufgebraucht ist. Außerdem ist die Anfangskonzentration an BPO bzw. DMT deutlich größer, als die Anfangskonzentration an TEMPOL, sodass die Konzentrationen an BPO und DMT während der Induktionszeit näherungsweise als konstant angesehen werden können. Damit kann die Induktionszeit  $t_{IP}$  nach Gleichung 62 berechnet werden. Die Induktionszeit hängt hier von den Anfangskonzentrationen des Initiatorsystems (DMT und BPO) und des Inhibitors (TEMPOL), sowie der Geschwindigkeitskonstante der Radikalerzeugung  $k_d$  ab.

$$\int_{c_0(Z)}^0 dc(Z) = \int_0^{t_{IP}} -2k_d \cdot c(A) \cdot c(I) \cdot dt \approx - \int_0^{t_{IP}} dt \cdot 2k_d \cdot c_0(A) \cdot c_0(I) \quad (62)$$

$$t_{IP} = \frac{1}{2k_d} \cdot \frac{c_0(Z)}{c_0(A) \cdot c_0(I)} = \frac{1}{2k_d} \cdot Z_{eff}$$

In Abschnitt 4.3.3 konnte gezeigt werden, dass die Induktionszeit  $t_{IP}$  linear mit der effektiven Inhibitorkonzentration  $Z_{eff}$  zusammenhängt. Die Steigung dieser Geraden ist nach Gleichung 62  $\frac{1}{2k_d}$  und mit ihr kann schließlich die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung  $k_d$  bestimmt werden. Die ermittelten Werte für  $k_d$  aus der Steigung der Anpassungen sind in

Tabelle 4-10 zusammengefasst. Der Y-Achsenabschnitt wurde auf einen Wert von 0 gesetzt und zusätzlich mit angepasst. Der Wert von -7,77 ist klein und liegt im Rahmen der Fehler.

Tabelle 4-10: Werte für die Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  aus der Geradenanpassung der Daten in Abbildung 4-30 mit Gleichung 62.

	$k_d / \frac{g}{mol \cdot s}$	$k_d / \frac{l}{mol \cdot s}$
<b>Mit Y-Achsenabschnitt (-7,7726)</b>	8,564	0,008564
<b>Ohne Y-Achsenabschnitt</b>	8,877	0,008877

Die weiteren Geschwindigkeitskonstanten sollen über eine Parameterschätzung erhalten werden. Als Zielfunktion dient der Umsatzverlauf an Monomer. Es wird die Quadratische Abweichung zu den Experimenten aus Abschnitt 4.3.2 in Abbildung 4-26 und Abbildung 4-27 berechnet und diese für die Parameterschätzung minimiert. Zum Lösen der Differentialgleichungen (Gleichung 59 a-e) wurde ein BDF-Verfahren nach Gear<sup>[77]</sup> verwendet. Der Quellcode stammt von De Santiago-Castillo<sup>[78]</sup> und wurde in der Software Altaxo<sup>[62]</sup> eingefügt. Die Ergebnisse wurden zusätzlich mit der offenen Software Scilab (Version 5.5.2)<sup>[79]</sup> validiert. Da in dem verwendeten Modell keine Diffusionskontrolle vorhanden ist, die das vorzeitige Einfrieren der Reaktion beschreiben kann, wurden die experimentellen Umsatzverläufe nach Gleichung 63 normiert.

$$U^{100\%}(t) = \frac{U(t)}{U_{max}} \quad (63)$$

Als Startwert für die Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  wird der ermittelte Wert aus Tabelle 4-10 verwendet ( $0,008564 \frac{l}{mol \cdot s}$ ) und zunächst alle weiteren Geschwindigkeitskonstanten geschätzt. Anschließend wurde die Anpassung mit Variation aller vier Geschwindigkeitskonstanten wiederholt. Der Faktor  $f$ , der für die Effizienz der Radikalausbeute steht, wurde  $f = 1$  gesetzt. In der realen Reaktion ist dieser, genau wie die Geschwindigkeitskonstanten, in der Regel diffusionsabhängig und nimmt im Laufe der Reaktion ab. Die Kurvenanpassung ist in Abbildung 4-36 zu sehen, die hieraus bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 4-11 aufgeführt. Das Ergebnis spiegelt die zunehmende Induktionszeit mit zunehmender InhibitorKonzentration gut wieder. Die abgeschätzten Parameter sind in realistischen Größenordnungen. Vor allem zeigt die Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  eine sehr gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert aus

der Steigung der Induktionszeiten (Gleichung 62 bzw. Tabelle 4-10). Dennoch sind gerade bei geringer Inhibitorkonzentration Abweichungen zu den Messdaten vorhanden.

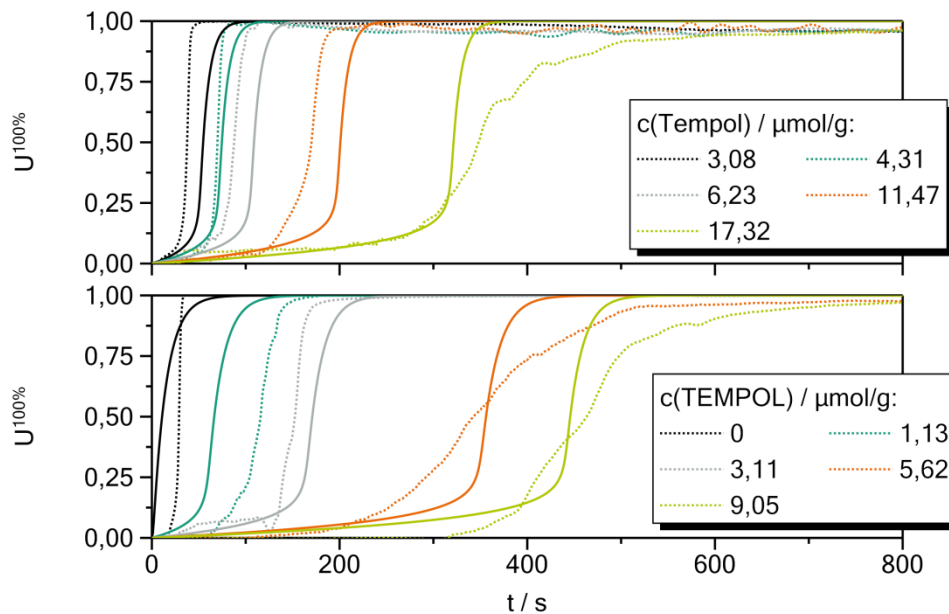


Abbildung 4-36: Vergleich der Umsatzzeitkurven bei 23 °C isothermer Härtung aus den NIR-Messungen (gepunktete Linie) mit den simulierten Kurven nach dem vereinfachten Modell (durchgängige Linien). Konzentrationen der Reaktivzusätze oben:  $c(\text{BPO})=59,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=62,6 \mu\text{mol/g}$  und unten:  $c(\text{BPO})=33,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=36,2 \mu\text{mol/g}$ .

Tabelle 4-11: Geschwindigkeitskonstanten für die Anpassung des vereinfachten mechanistischen Modells ohne Diffusionskontrolle an die Experimente (siehe Abbildung 4-36).

$k_d / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	0,008564
$k_p / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	1.869,43
$k_t / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	7.355,58
$k_z / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	29.998,33

#### Vereinfachtes mechanistisches Modell mit Diffusionskontrolle

Durch die Härtung steigt während der Reaktion die Viskosität im Reaktionsgemisch, sodass diese in den Geschwindigkeitskonstanten in Form einer Diffusionskontrolle berücksichtigt werden muss. Hierfür wird eine Korrektur basierend auf den Diffusionskoeffizienten, wie in den Grundlagen in Abschnitt 2.2 erläutert, verwendet. Für die Umsatzabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten und damit der Geschwindigkeitskonstanten der Wachstums- und Abbruchreaktion wird ein Ansatz über die freie Volumentheorie aus der Literatur verwendet.<sup>[30, 38, 80]</sup> Der freie Volumenanteil  $V_f$  der Reaktionsmischung wird nach Gleichung

64 aus dem freien Volumenanteil von Monomer  $V_{f,M}$  und Polymer  $V_{f,P}$  (Gleichung 65) über den Volumenanteil an Polymer  $\varphi_P$  berechnet (Gleichung 66 und 67). Dabei steht  $\alpha_M$  bzw.  $\alpha_P$  für den thermischen Ausdehnungskoeffizient von Monomer bzw. Polymer und  $T_{G,M}$  bzw.  $T_{G,P}$  für die Glasübergangstemperatur von Monomer bzw. Polymer.

$$V_f = V_{f,M}(1 - \varphi_P) + V_{f,P}\varphi_P \quad (64)$$

$$\begin{aligned} V_{f,M} &= 0.025 + \alpha_M(T - T_{G,M}) \\ V_{f,P} &= 0.025 + \alpha_P(T - T_{G,P}) \end{aligned} \quad (65)$$

Der Volumenanteil an Polymer  $\varphi_P$  lässt sich aus dem aktuellen Umsatz und den Dichten von Monomer  $\rho_M$  und Polymer  $\rho_P$  berechnen.

$$\varphi_P = \frac{U \cdot (1 - \epsilon_v)}{1 - U \cdot \epsilon_v} \quad (66)$$

$$\epsilon_v = 1 - \frac{\rho_M}{\rho_P} \quad (67)$$

Die benötigten Parameter für die vorgestellte Diffusionskontrolle sind für die verwendeten Methacrylate nicht vollständig bekannt. Die Glasübergangstemperaturen wurden in Abschnitt 4.1 bzw. im Abschnitt 4.2 ermittelt. Die Dichte der Ausgangsmischung (62,5 % HPMA und 37,5 % HEMATMDI) und einer gehärteten Probe wurden experimentell über eine Volumenverdrängung ermittelt. Auch der thermische Ausdehnungskoeffizient der Ausgangsmischung wurde über eine temperaturabhängige Volumenverdrängung experimentell ermittelt. Diese sind zur Übersicht in Tabelle 4-12 zu sehen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_M$  ist vergleichbar mit anderen Methacrylaten aus der Literatur.<sup>[30]</sup> Der thermische Ausdehnungskoeffizient des Polymers konnte nicht über eine Volumenverdrängung ermittelt werden, da dieser zu niedrig ist. Es wurde deshalb der Literaturwert<sup>[30]</sup> verwendet.

Tabelle 4-12: Experimentell ermittelte Parameter für die Diffusionskontrolle.

<b><math>T_{G,M}</math></b>	-45 °C
<b><math>T_{G,P}</math></b>	100 °C
<b><math>\rho_M</math></b>	1,08 g/ml
<b><math>\rho_P</math></b>	1,35 g/ml
<b><math>\alpha_M</math></b>	0,0005 K <sup>-1</sup>
<b><math>\alpha_P^{[30]}</math></b>	7,5·10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup>

Für die Änderung des Diffusionskoeffizienten mit dem freien Volumenanteil wird Gleichung 68 verwendet. Hier steht  $D_M$  für die Summe der Diffusionskoeffizienten der Reaktanten während der Reaktion.  $\gamma_M$  ist ein Überlappungsfaktor, der alleine von der Größe des diffundierenden Moleküls abhängt.

$$D_M = D_{M0} \exp\left(-\frac{\gamma_M}{V_f}\right) \quad (68)$$

Für die Abbruchreaktion wird ein zusätzlicher Term bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten  $D_p$  verwendet. Dieser beschreibt die Immobilisierung von Radikalen in der Polymerkette. Diese können keine Abbruchreaktion eingehen, da sie unbeweglich sind. Durch die beweglichen Monomere ist eine Wachstumsreaktion noch möglich. Daher ergibt sich für die Summe der Diffusionskoeffizienten bei der Abbruchreaktion Gleichung 69.

$$D_p = D_{p0} \exp\left(-\frac{\gamma_t}{V_f}\right) + \frac{2}{3} \alpha^2 k_p \cdot c(M) \quad (69)$$

Hier werde zusätzlich die Geschwindigkeitskonstante  $k_p$  der Wachstumsreaktion, die aktuelle Monomerkonzentration  $c(M)$  und die Wurzel des quadratischen mittleren Kettenend-zu-Endabstand der Polymerkette  $\alpha$  benötigt. Die jeweilige Geschwindigkeitskonstante  $k_p$  und  $k_t$  kann schließlich nach Gleichung 70 berechnet werden.

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_0} + \frac{1}{4\pi N_A r D} \quad (70)$$

Hierfür wird der über den freien Volumenanteil berechnete Diffusionskoeffizient und der Reaktionsradius  $r$  benötigt. Die fehlenden Parameter stammen aus der Literatur<sup>[30]</sup> und sind in Tabelle 4-13 aufgeführt. Dabei werden die Anfangswerte für die Diffusionskoeffizienten  $D_{M0}$  und  $D_{p0}$  sowie der Überlappungsfaktoren  $\gamma$  in die Parameterschätzung mit einbezogen. Die Parameter  $r_p$  und  $r_t$  für die Reaktionsradien der Wachstums- bzw. Abbruchreaktion werden konstant gehalten. Für den Faktor  $f$  der Radikalausbeute wurde keine Diffusionsabhängigkeit verwendet und dieser auf  $f = 1$  gesetzt. Es wurden nur für die Wachstums- und Abbruchreaktion diffusionsabhängige Geschwindigkeitskonstanten verwendet. Diese Vereinfachungen sind nötig, da ansonsten das Gleichungssystem zu komplex für eine sinnvolle Parameterschätzung ist. In Abbildung 4-37 ist das Ergebnis zu sehen. Damit die fehlerhaften Endumsätze aus den NIR-Messungen keinen Einfluss auf die Modellierung

haben, wurden die NIR-Kurven auf den Endumsatz der FTIR-ATR-Messungen korrigiert (nach Gleichung 71).

$$U^{ATR}(t) = \frac{U(t)}{U_{max} \cdot U_{ATR}} \quad (71)$$

Tabelle 4-13: Parameter aus der Literatur für die Diffusionskontrolle. Die Werte in der Spalte Startwert wurden in der Parameterschätz als Startwert verwendet. Die anderen Parameter wurden konstant gehalten.<sup>[30]</sup>

	Konstant	Startwert
$D_{M0}$		$5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
$D_{P0}$		$40 \text{ cm}^2/\text{s}$
$\gamma_M$		0,7
$\gamma_t$		2
$r_P$	0,395 nm	
$r_t$	2,488 nm	
$\alpha$	0,69 nm	

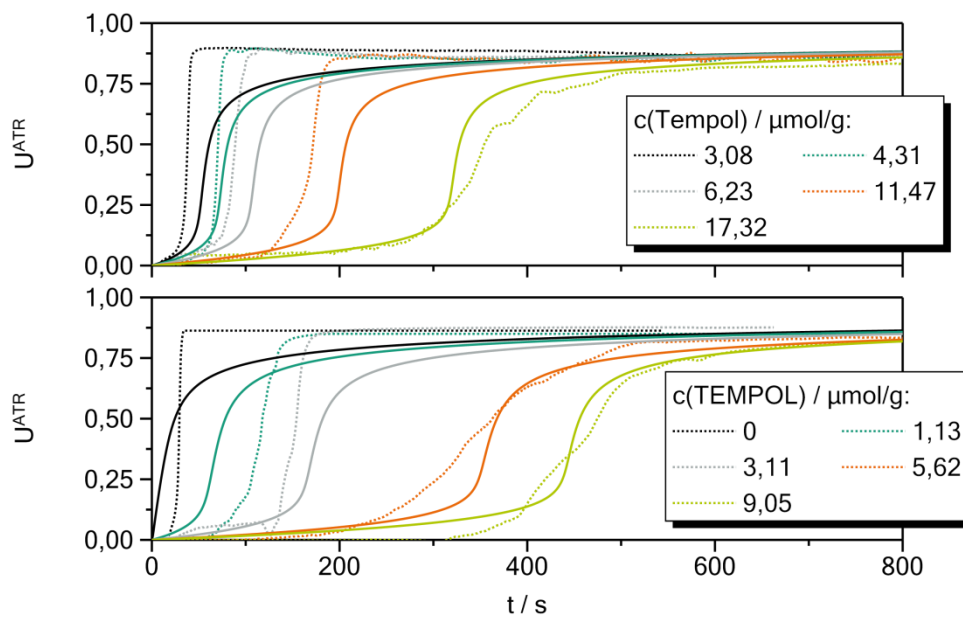


Abbildung 4-37: Vergleich der Umsatzzeitkurven bei 23 °C isothermer Härtung aus den NIR-Messungen (gepunktete Linie) mit den simulierten Kurven nach dem vereinfachten Modell und Diffusionskontrolle (durchgängige Linien). Konzentrationen der Reaktivzusätze oben:  $c(\text{BPO})=59,2 \text{ } \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=62,6 \text{ } \mu\text{mol/g}$  und unten:  $c(\text{BPO})=33,2 \text{ } \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=36,2 \text{ } \mu\text{mol/g}$ .

Die Parameter aus der Kurvenanpassung sind in Tabelle 4-14 aufgeführt. Die erhaltenen Parameter liegen in realistischen Größenordnungen. Das vereinfachte Modell mit



Diffusionskontrolle liefert dabei für die Limitierung auf den Endumsatz bessere Ergebnisse im Vergleich zu dem vereinfachten Modell ohne Diffusionskontrolle.

Tabelle 4-14: Parameter für die Anpassung der vereinfachten Kinetik mit Diffusionskontrolle an die Experimente (siehe Abbildung 4-37).

$k_d / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	0,008564
$k_p / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	1.999,93
$k_t / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	$1,063 \cdot 10^8$
$k_z / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	32.456,47
$D_{M0} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$5,45 \cdot 10^{-6}$
$D_{P0} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	30,66
$\gamma_M$	0,60
$\gamma_t$	3,13

#### *Mechanistisches Modell nach Achillias und Sideridou (mit Diffusionskontrolle) <sup>[30]</sup>*

Es wurde eine weitere Anpassung mit dem mechanistischen Modell nach Achillias und Sideridou<sup>[30]</sup> (AS-Modell) durchgeführt. Hier werden zusätzliche Nebenreaktionen berücksichtigt (siehe Tabelle 4-15). Dabei wird, wie in der Literatur<sup>[30]</sup>, für die Geschwindigkeitskonstante  $k_i$  der Anfangswert für die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante  $k_p$  verwendet. Abweichend zur Literatur wird die Inhibierung genauer betrachtet: Hier wird davon ausgegangen, dass der Inhibitor mit jedem Radikal, also auch den primären Radikalen aus der Initiierung  $A^\cdot$  bzw.  $I^\cdot$  reagieren kann. Diese Änderung ist dadurch begründet, dass in dieser Arbeit gezielt der Inhibitor für die Induktionszeit variiert wurde und nicht wie in der Literatur als Nebenreaktion durch die Stabilisatoren in den Monomeren. Außerdem ist der Inhibitor TEMPOL selbst ein Radikal und es ist deshalb eine realistische Annahme, dass dieser auch mit den primären Radikalen reagieren kann. Die Geschwindigkeitskonstanten der Nebenreaktionen (Sonstige in Tabelle 4-15) bekommen als Startwert Werte aus der Literatur<sup>[30]</sup>. Die restlichen Geschwindigkeitskonstanten bekommen als Startwert den Wert aus dem vereinfachten Modell (Tabelle 4-14). Für die Diffusionskontrolle wurden, abweichend zur Literatur<sup>[30]</sup>, die Wachstumsreaktion und Abbruchreaktion mit dem Ansatz aus dem vereinfachten mechanistischen Modell verwendet. Der Faktor  $f$  der Radikalausbeute wird wieder, abweichend zur Literatur, konstant bei eins gehalten. Zur Lösung der Differentialgleichungen wurde wie gehabt die Software Altaxo<sup>[62]</sup> mit dem oben beschrieben

numerischen Lösungsverfahren verwendet und die Ergebnisse zusätzlich mit der offenen Software Scilab (Version 5.5.2)<sup>[79]</sup> validiert.

Tabelle 4-15: Auflistung aller Reaktionen, die bei der Reaktion des 2K-Methacrylatharzes auftreten können. A=Aminbeschleuniger, I=Initiator, D=unreaktive Produkte, M=Monomer, P=wachsende Kette, R=Radikal und Z=Inhibitor.

Initiierung	$A + I \xrightarrow{k_d} A^\cdot + I^\cdot + D$ $I^\cdot + M \xrightarrow{k_i} P_1^\cdot$ $A^\cdot + M \xrightarrow{k_i} P_1^\cdot$	
Wachstum	$P_n^\cdot + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^\cdot$	
Abbruch	$P_n^\cdot + P_m^\cdot \xrightarrow{k_t} D_{n+m} \mid D_n + D_m$	Rekombination   Disproportionierung
Inhibierung	$R^\cdot + Z \xrightarrow{k_z} D$	
Sonstige	$P_n^\cdot \xrightarrow{k_b} P_{n,b}^\cdot$ $I^\cdot + P_n^\cdot \xrightarrow{k_{tp}} D_n$ $A^\cdot + P_n^\cdot \xrightarrow{k_{tp}} D_n$ $A + P_n^\cdot \xrightarrow{k_{fA}} D_n + A^\cdot$ $I^\cdot + I \xrightarrow{k_I} I^\cdot + D$	<p>Blockiertes Radikal</p> <p>Primärer Abbruch</p> <p>Primärer Abbruch</p> <p>Kettenübertragung</p> <p>Nebenreaktion von BPO</p>

In Abbildung 4-38 ist das Ergebnis zu sehen. Die Umsatzzeitkurven zeigen im Vergleich zur vereinfachten Modell keinen qualitativen Unterschied. Die Parameter aus den Kurvenanpassungen sind in Tabelle 4-16 zu sehen. Sie liegen in realistischer Größenordnung im Vergleich zur Literatur und zum vereinfachten Modell. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  für den Initiatorzerfall besitzt nicht mehr den Wert aus der Geradengleichung (siehe Abbildung 4-30 auf Seite 89 bzw. Tabelle 4-10 auf Seite 97). Diese wurde aus dem vereinfachten Modell abgeleitet. Im AS-Modell ist die Initiierung in zwei Teilschritte unterteilt. Zusätzlich gibt es mehrere Konkurrenzreaktionen (Primärer Abbruch, Kettenübertragung und Nebenreaktion von BPO) die einen Einfluss auf die effektive Anzahl entstehender Radikale haben. Daher ist es nicht verwunderlich, dass hier eine etwas größere Geschwindigkeitskonstante für  $k_d$  erhalten wurde. Dabei lässt sich aus der Größe der

Geschwindigkeitskonstante ableiten, dass vor allem der primäre Abbruch ( $k_{tp}$ ) und die Nebenreaktion von BPO ( $k_I$ ) von Bedeutung sind. Die Kettenübertragung ( $k_{fA}$ ) und die Blockierung von Radikalen ( $k_b$ ) sind eher unwichtigere Nebenreaktionen.

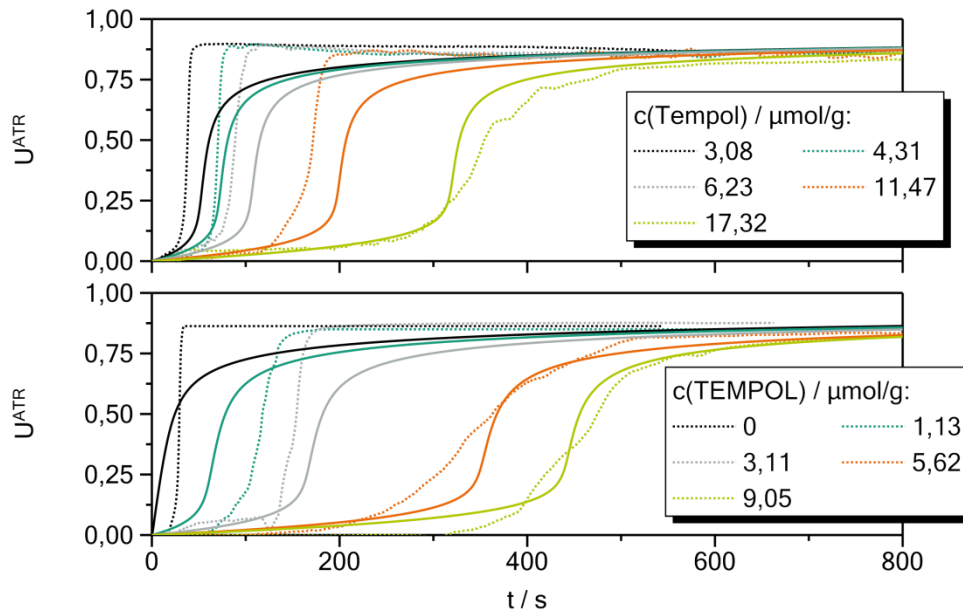


Abbildung 4-38: Vergleich der Umsatzzeitkurven bei 23 °C isothermer Härtung aus den NIR-Messungen (gepunktete Linie) mit den simulierten Kurven nach dem AS-Modell<sup>[30]</sup> mit Diffusionskontrolle (durchgängige Linien). Konzentrationen der Reaktivzusätze oben:  $c(\text{BPO})=59,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=62,6 \mu\text{mol/g}$  und unten:  $c(\text{BPO})=33,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=36,2 \mu\text{mol/g}$ .

Tabelle 4-16: Parameter für die Anpassung der Kinetik mit AS-Modell und Diffusionskontrolle an die Experimente (siehe Abbildung 4-38).

$k_d / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	0,010435
$k_p / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	1.214,48
$k_t / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	$1,075 \cdot 10^8$
$k_z / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	17.253,01
$k_I / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	244.090,15
$k_{fA} / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	10,61
$k_{tp} / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	440.670,34
$k_b / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	$3,28 \cdot 10^{-11}$
$D_{M0} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$5,45 \cdot 10^{-6}$
$D_{P0} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	30,66
$\gamma_M$	0,53
$\gamma_t$	2

Für die simulierten Kurven aus dem vereinfachten Modell mit Diffusionskontrolle und dem AS-Modell wurden für ausgewählte Reaktionsmischungen der Experimente aus Abschnitt 4.3.2 die Induktionszeiten bestimmt. In Abbildung 4-39 sind die Induktionszeiten zusammen mit der Geradengleichung aus den experimentell bestimmten Induktionszeiten aus Abschnitt 4.3.2 in Abbildung 4-30 zu sehen. Zusätzlich ist in Abbildung 4-39 die Zeit bis zum Erreichen des halben Endumsatzes ( $t_{1/2}$ ) aus den Experimenten und den beiden mechanistischen Modellen zu sehen. Die Zeiten ( $t_{IP}$  und  $t_{1/2}$ ) für die Experimente sind dabei Mittelwerte aus Mehrfachmessungen der Reaktionsmischungen. Die Abweichung ist gering (maximal 10 %), sodass auf Fehlerbalken zur besseren Übersicht verzichtet wurde.

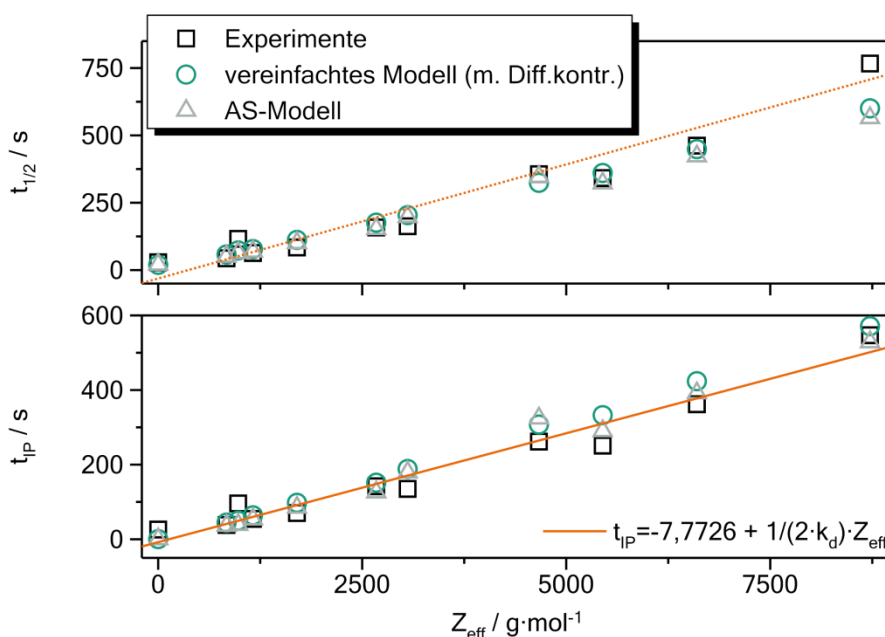


Abbildung 4-39: Induktionszeiten  $t_{IP}$  (unten) und Zeiten bis zum Erreichen des halben Endumsatzes  $t_{1/2}$  (oben) als Funktion der effektiven Inhibitor-Konzentration aus den Experimenten und aus den simulierten Kurven nach dem vereinfachten Modell mit Diffusionskontrolle und dem AS-Modell im Vergleich.

Die Zeiten für  $t_{IP}$  und  $t_{1/2}$  aus den simulierten Kurven zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zur ermittelten Geradengleichung (Abschnitt 4.3.2 in Abbildung 4-30) und den Zeiten aus den Experimenten. Tendenziell lässt sich erkennen, dass mit zunehmender effektiver Inhibitor-Konzentration die Abweichung zur Geraden geringfügig größer wird. Dies kann mit der Annahme, dass die Anfangskonzentration des Initiatorsystems sich während der Induktionszeit nicht ändert begründet werden. Bei einer höheren effektiven Inhibitor-Konzentration ist diese Näherung schlechter und damit die Abweichung größer. Die Experimente zeigten bei den ermittelten Induktionszeiten bei mehrfach Messungen

Streuungen (siehe Abbildung 4-30 auf Seite 89). Die optischen Abweichungen in den simulierten Kurven (Abbildung 4-37 und Abbildung 4-38) können daher auch durch Inhomogenitäten in den gewählten Messungen zu erklären sein. Bezüglich der Zeiten für  $t_{IP}$  und  $t_{1/2}$  spiegeln die simulierten Kurven das experimentelle Verhalten im Mittel sehr gut dar und die Modelle spiegeln die Härtingsreaktion ausreichend gut wieder. Dabei sind die Unterschiede zwischen dem vereinfachten Modell mit Diffusionskontrolle und dem AS-Modell minimal, sodass für den Umsatzverlauf das vereinfachte Modell mit Diffusionskontrolle eine gute Beschreibung darstellt. Das deutlich komplexere AS-Modell bringt keinen Vorteil, sodass für die Betrachtung der Sauerstoffinhibierung in Abschnitt 4.5 das vereinfachte Modell mit Diffusionskontrolle verwendet wird.

#### 4.4.2. Empirisches Modell

Die beiden gezeigten mechanistischen Modelle sind sehr komplex und daher für eine Beschreibung der Zeitabhängigkeit der physikalischen Größen, wie Modul oder Permittivität wenig geeignet. Sie spiegeln zwar die ablaufenden Einzelschritte dar, aber sie zeigen eine signifikante Abweichung von den experimentellen Daten. Für eine bessere Beschreibung mit diesen Modellen und der Diffusionskontrolle sind aufwendige Versuche zur Ermittlung aller Parameter notwendig. Diese sind im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht durchführbar. Deshalb wird für die spätere Modellierung der dielektrischen und mechanischen Eigenschaften ein deutlich simpleres Modell verwendet. Es wird das modifizierte empirische Modell (siehe Gleichung 72) nach Kamal und Sourour<sup>[24-25]</sup> verwendet.

$$\frac{dU}{dt} = f_{Diff} \cdot (k_1 + k_2 U^m)(1 - U)^n \quad \left| \quad f_{Diff} = \frac{1}{1 + \exp(C \cdot (U - U_{end}))} \right. \quad (72)$$

Es wurden Kurvenanpassungen der Umsatzverläufe mit verschiedenen Inhibitorkonzentrationen (siehe Abschnitt 4.3.2 auf Seite 85 Abbildung 4-26 und Abbildung 4-27) durchgeführt. Damit die fehlerhaften Endumsätze aus den NIR-Messungen keinen Einfluss auf die Modellierung haben, werden die Kurven, wie auch schon bei den Anpassungen im Abschnitt zuvor, mit Hilfe des Endumsatzes aus den FTIR-ATR-Messungen korrigiert (Gleichung 71 in Abschnitt 4.4.1). Zur Lösung der Differentialgleichung (Gleichung 72) wurde die Software Altaxo<sup>[62]</sup> und ein explizites Eulerverfahren mit Schrittweitenanpassung verwendet. Es wurden alle Kurven gleichzeitig angepasst. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  wurden zunächst für die verschiedenen

Konzentrationen an Reaktivzusätzen (BPO, DMT und TEMPOL) variabel gelassen. In Abbildung 4-40 sind die Ergebnisse der Kurvenanpassung zu sehen. Die erhalten Parameter sind in Tabelle 4-17 und Tabelle 4-18 aufgeführt. Das Modell beschreibt die experimentellen Daten sehr gut.

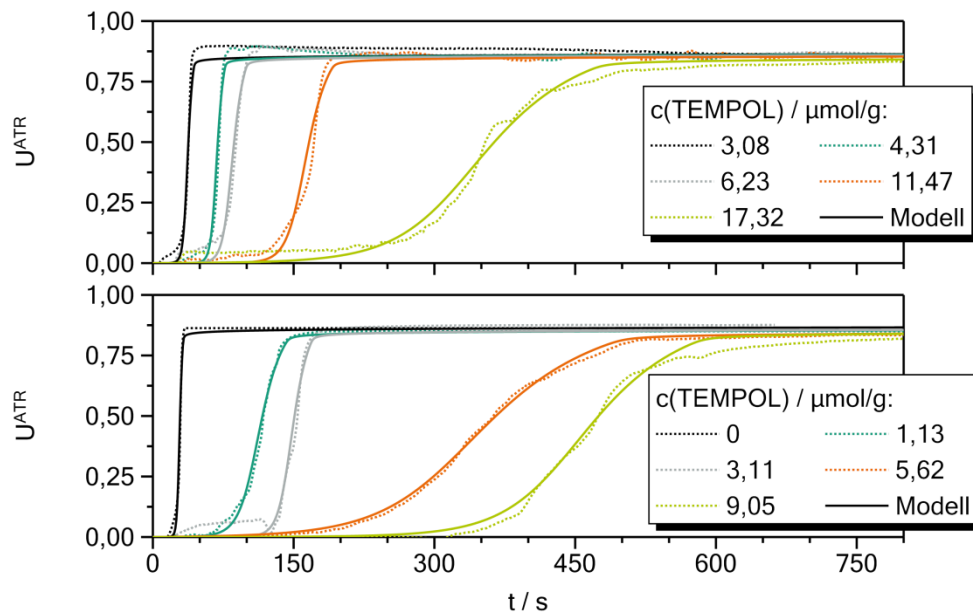


Abbildung 4-40: Vergleich der experimentellen Daten (gepunktete Linie) mit dem empirischen Modell (durchgängige Linie). Härtung bei 23 °C, die Zusammensetzung oben:  $c(\text{BPO})=59,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=62,7 \mu\text{mol/g}$  und unten:  $c(\text{BPO})=33,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=36,2 \mu\text{mol/g}$ .

Tabelle 4-17: Parameter (unabhängig von der Reaktionsmischung) für die Anpassung mit Gleichung 72 an die Experimente (Abbildung 4-40).

Parameter	Wert
$m$	1,093
$n$	1,643
$C$	168,56
$U_{\text{end}}$	0,817

In Abbildung 4-41 sind die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  gegen die effektive InhibitorKonzentration  $Z_{\text{eff}}$  aufgetragen. Dabei zeigt  $k_1$  keine Abhängigkeit zur effektiven InhibitorKonzentration. Bei  $k_2$  nimmt mit zunehmender effektiver InhibitorKonzentration die Geschwindigkeitskonstanten ab. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  steht für eine Reaktion n-ter Ordnung und die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  für eine autokatalysierten Reaktion. Daher ist zu erwarten, dass das Induktionsverhalten mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  beschrieben werden kann.<sup>[5, 26]</sup>

Tabelle 4-18: Parameter für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  nach dem empirischen Modell (Abbildung 4-40) für die verschiedenen Reaktionsmischungen.

$c(\text{BPO}) / \mu\text{mol/g}$	$c(\text{DMT}) / \mu\text{mol/g}$	$c(\text{TEMPOL}) / \mu\text{mol/g}$	$Z_{\text{eff}} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k_1 / \text{s}^{-1}$	$k_2 / \text{s}^{-1}$
59,2	62,7	3,08	837,56	$3,16 \cdot 10^{-6}$	0,5382
		4,31	1161,03	$1,58 \cdot 10^{-7}$	0,4085
		6,23	1700,29	$1,04 \cdot 10^{-6}$	0,2448
		11,47	3056,49	$5,81 \cdot 10^{-7}$	0,1260
		17,32	4665,20	$1,66 \cdot 10^{-5}$	0,0290
33,2	36,2	0	0	$5,81 \cdot 10^{-7}$	0,9232
		1,13	980,11	$1,08 \cdot 10^{-5}$	0,1205
		3,11	2671,89	$1,38 \cdot 10^{-7}$	0,1719
		5,62	5446,55	$3,63 \cdot 10^{-5}$	0,0244
		9,05	6600,91	$2,54 \cdot 10^{-6}$	0,0298
31,7	32,1	8,78	8722,19	$7,21 \cdot 10^{-5}$	0,0282

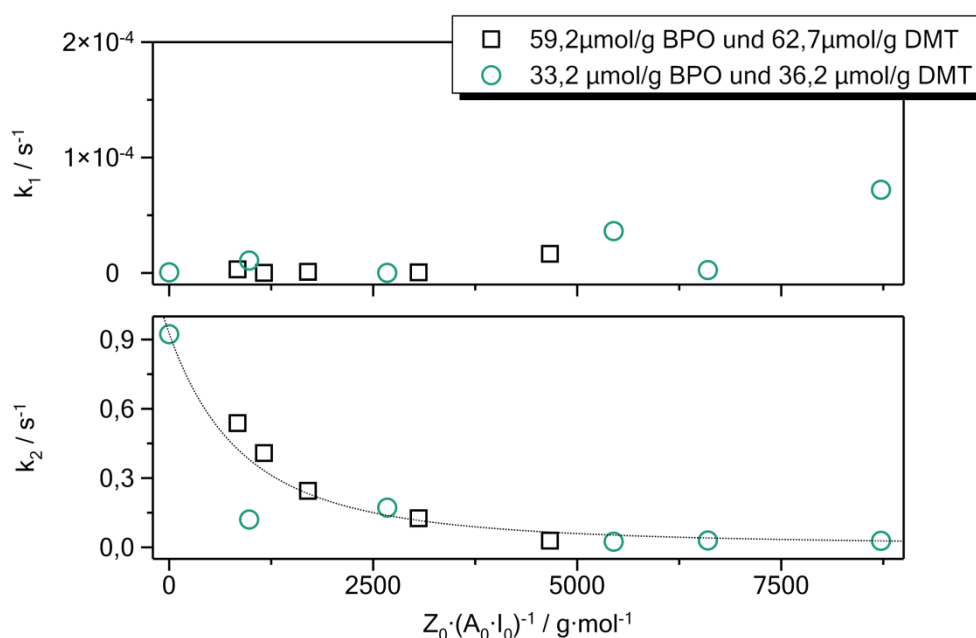


Abbildung 4-41: Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  als Funktion der effektiven Inhibitorkonzentration  $Z_{\text{eff}}$  (siehe Tabelle 4-18).

Es wurde in einem weiteren Schritt eine Kurvenanpassung mit gleicher Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für alle Reaktionsmischungen durchgeführt. Die so erhaltenen Parameter sind in Tabelle 4-19 zu sehen. Die Werte für  $k_2$  in Abhängigkeit der effektiven Inhibitorkonzentration  $Z_{\text{eff}}$  sind in Tabelle 4-20 zusammengestellt. Zusätzlich ist in Abbildung 4-42 die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  gegen die effektive Inhibitorkonzentration  $Z_{\text{eff}}$  aufgetragen.

Tabelle 4-19: Parameter (unabhängig von der Reaktionsmischung) für die Anpassung mit Gleichung 72 an die Experimente (Abbildung 4-40).

Parameter	Wert
$m$	1,627
$n$	2,784
$C$	267,22
$U_{end}$	0,833
$k_1$	$6,73 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4-20: Parameter für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  nach dem empirischen Modell (Abbildung 4-40) für die verschiedenen Reaktionsmischungen.

$c(\text{BPO}) / \mu\text{mol/g}$	$c(\text{DMT}) / \mu\text{mol/g}$	$c(\text{TEMPOL}) / \mu\text{mol/g}$	$Z_{eff} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k_2 / \text{s}^{-1}$
59,2	62,7	3,08	837,56	3,7119
		4,31	1161,03	1,4745
		6,23	1700,29	1,0363
		11,47	3056,49	0,3780
		17,32	4665,20	0,1139
33,2	36,2	0	0	5,9752
		1,13	980,11	0,6657
		3,11	2671,89	0,4447
		5,62	5446,55	0,1148
31,7	32,1	9,05	6600,91	0,0738
		8,78	8722,19	0,0295

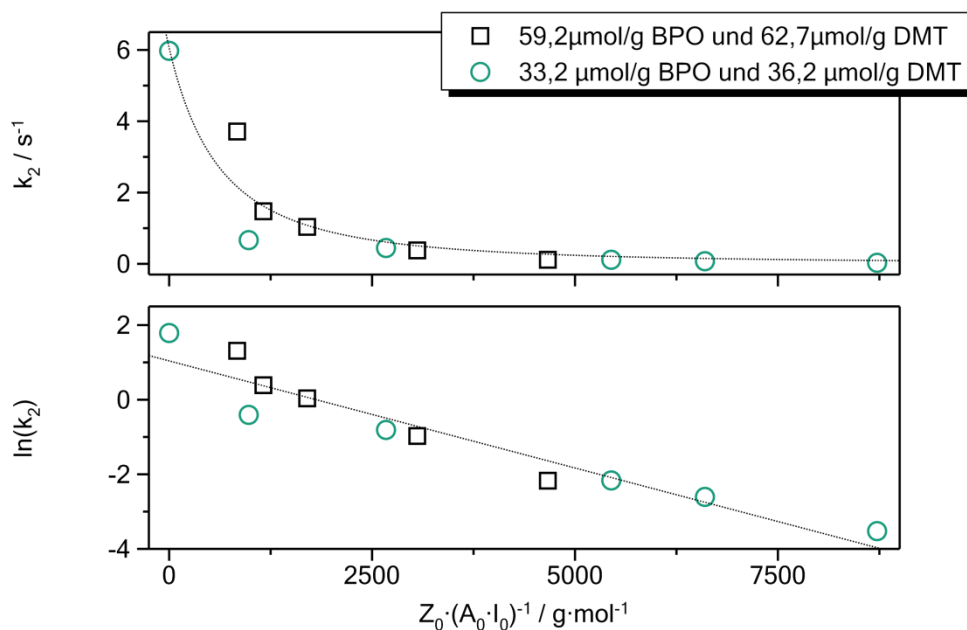


Abbildung 4-42: Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  als Funktion der effektiven Inhibitorkonzentration  $Z_{eff}$  (siehe Tabelle 4-20). Lineare Darstellung oben und logarithmische Darstellung unten.



Es könnte für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  in Abbildung 4-42 ein exponentieller Verlauf angenommen werden und eine Funktion angepasst werden, die den Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  und effektiver Inhibitorkonzentration  $Z_{eff}$  beschreibt (siehe exemplarisch Abbildung 4-42 unten). Der Zusammenhang ist unbegründet und nicht eindeutig. Außerdem liefern auch andere Varianten, wie z.B. eine Auftragung gegen  $1/\sqrt{k_2}$  einen linearen Verlauf. Für die weiteren Modellierungen wurden deshalb in dieser Arbeit die diskreten Werte für  $k_2$  verwendet.

Die bisher betrachteten Härtungsreaktionen wurden alle isotherm bei 23 °C durchgeführt. Für eine temperaturabhängige Beschreibung wurde die Härtung von drei Reaktionsmischungen (siehe Bildunterschrift und Legende in Abbildung 4-43) bei Temperaturen von -10, 0, 10, 20 und 30 °C mit DSC- und NIR-Messungen verfolgt. In diesem Fall war es nicht möglich, bei Härtungsreaktionen unterhalb Raumtemperatur mittels FTIR-ATR den Endumsatz zu bestimmen. Beim Überführen zum FTIR-ATR-Spektrometer wurden diese zwangsläufig auf Raumtemperatur erwärmt und konnten so nachhärten. Deshalb wurde auf die Korrektur des Umsatzes bei den NIR-Daten verzichtet. Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten kann ein Arrhenius-Ansatz (Gleichung 73) verwendet werden.

$$\ln(k_i) = \ln(k_{i,0}) - \frac{\Delta E_{i,A}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (73)$$

An die Messdaten wurde das empirische Modell angepasst (siehe Gleichung 72). Dabei wurden die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  sowie die Parameter für die Diffusionskontrolle  $C$  und  $U_{end}$  für jede Temperatur einzeln ermittelt. Die Umsatzkurven mit den Kurvenanpassungen nach Gleichung 72 sind im Anhang ab Seite 178 in Abbildung 6-49 bis Abbildung 6-51 zu sehen. Die Parameter für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  sind Abbildung 4-43 gegen die inverse Temperatur aufgetragen (bzw. für die DSC-Messdaten in Abbildung 6-52 auf Seite 179). Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  zeigt gegenüber der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  eine geringere Temperaturabhängigkeit. Es wurde an die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  Gleichung 73 angepasst und aus diesen der präexponentielle Faktor  $k_{i,0}$  und die Aktivierungsenergie  $\Delta E_{i,A}$  ermittelt. Die Arrheniusparameter aus den NIR-Daten sind in Tabelle 4-21 zu finden (für die DSC-Daten sind die Parameter auf Seite 185 in Tabelle 6-16). Aus den einzeln ermittelten Werten für die Aktivierungsenergien  $\Delta E_{i,A}$  wurden Mittelwerte gebildet und diese als Startwerte für eine Anpassung aller Messdaten für verschiedene Temperaturen und Reaktionsmischungen verwendet. Dabei wurde für alle Anpassungen ein  $k_{1,0}$  verwendet und  $k_{2,0}$  abhängig von der

Reaktionsmischung gewählt und jeweils die gleichen Arrheniusparameter für die Geschwindigkeitskonstanten verwendet (siehe Gleichung 73).

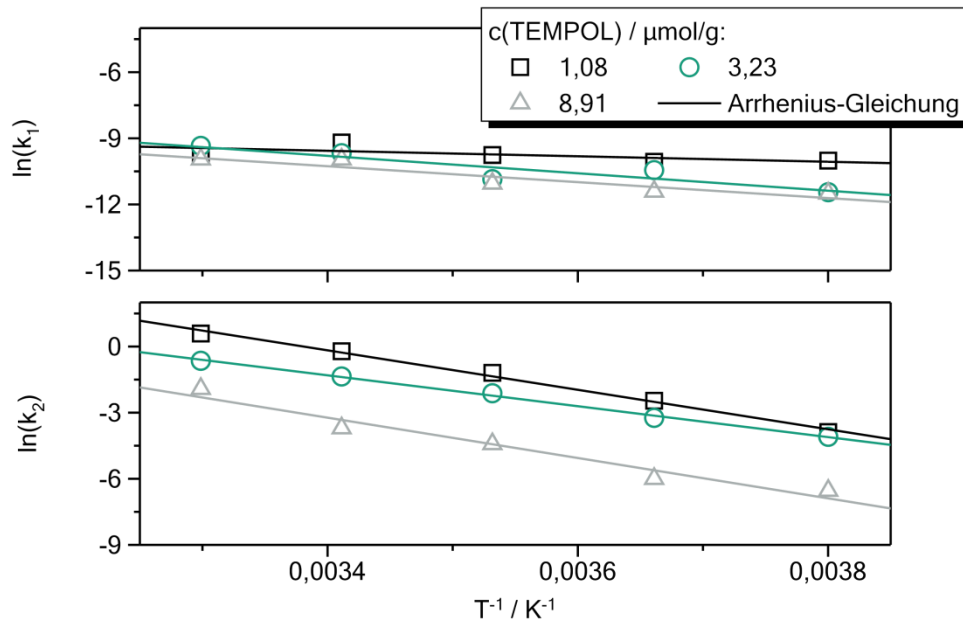


Abbildung 4-43: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  in Arrhenius-Darstellung aus den NIR-Daten mit den Reaktionsmischungen:  $c(\text{BPO})=31,85 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=32,45 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})$  in der Legende. Zusätzlich sind Geraden nach Arrhenius-Gleichungen eingezeichnet.

Tabelle 4-21: Arrheniusparameter für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  aus den NIR-Daten mit den Konzentrationen an Reaktivzusätzen:  $c(\text{BPO})=31,85 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=32,45 \mu\text{mol/g}$ .

$c(\text{TEMPOL})$ $\mu\text{mol/g}$	$k_{1,0} / \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{A,1} /$ $\text{kJ/mol}$	$k_{2,0} / \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{A,2} /$ $\text{kJ/mol}$
1,08	206,73	10,35	$1,41 \cdot 10^{13}$	74,47
3,23	38,19	32,86	$6,10 \cdot 10^9$	58,29
8,91	7,56	30,05	$1,29 \cdot 10^{12}$	76,08

Die Diffusionskontrolle der Reaktion ist auch temperaturabhängig. Bei niedrigeren Temperaturen friert die molekulare Beweglichkeit des Reaktionsgemisches bei einem niedrigeren Umsatz ein. Die Parameter für die Diffusionskontrolle  $C$  und  $U_{\text{end}}$  können nach Hülder<sup>[5, 26]</sup> mit einer linearen Abhängigkeit zur Temperatur angenommen (Gleichung 74) werden.

$$f_{\text{Diff}} = \frac{1}{1 + \exp\left((a_C + b_C \cdot T) \cdot (U - (a_{U_{\text{end}}} + b_{U_{\text{end}}} \cdot T))\right)} \quad (74)$$

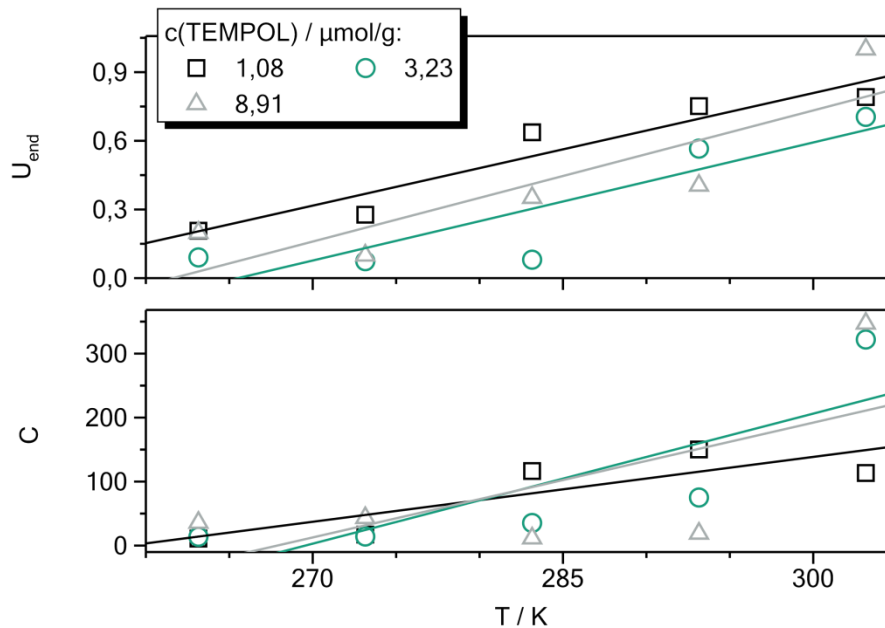


Abbildung 4-44: Temperaturabhängigkeit der Parameter für die Diffusionskontrolle aus den NIR-Daten mit der Zusammensetzung:  $c(\text{BPO})=31,85 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=32,45 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})$  in der Legende. Zusätzlich sind Geraden nach Hülder<sup>[5, 26]</sup> eingezeichnet.

In Abbildung 4-44 (für die DSC Daten in Abbildung 6-53 auf 180) sind die Parameter der Diffusionskontrolle  $C$  und  $U_{\text{end}}$  gegen die Temperatur aufgetragen. Dabei lässt sich bei  $U_{\text{end}}$  eine lineare Abhängigkeit, wie sie von Hülder<sup>[5, 26]</sup> nach Gleichung 74 beobachtet wurde, finden. Bei dem Parameter  $C$  lässt sich keine lineare Abhängigkeit nachweisen. Hülder untersuchte Epoxidharze und es ist zu vermuten, dass Methacrylate ein anderes Verhalten zeigen. Dennoch wurden, wie auch bei den Geschwindigkeitskonstanten, Mittelwerte aus den linearen Anpassungen der Parameter (in Tabelle 4-22 für die NIR-Daten und auf Seite 185 in Tabelle 6-17 für die DSC-Daten) ermittelt und für eine gemeinsamen Kurvenanpassung aller Umsatzkurven (mit Gleichung 72, 73 und 74) verwendet. In Abbildung 4-45 bis Abbildung 4-47 sind die Ergebnisse dieser Kurvenanpassungen der NIR- und DSC-Daten zu sehen.

Tabelle 4-22: Parameter für die temperaturabhängige Diffusionskontrolle aus den NIR-Daten mit den Reaktionsmischungen:  $c(\text{BPO})=31,85 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=32,45 \mu\text{mol/g}$ .

$c(\text{TEMPOL})$ $\mu\text{mol/g}$	$a_c$	$b_c$	$a_{U_{\text{end}}}$	$b_{U_{\text{end}}}$
1,08	-875,39	3,38	-4,11	0,0164
3,23	-1826,22	6,77	-4,57	0,0172
8,91	-1602,39	5,98	-5,00	0,0191

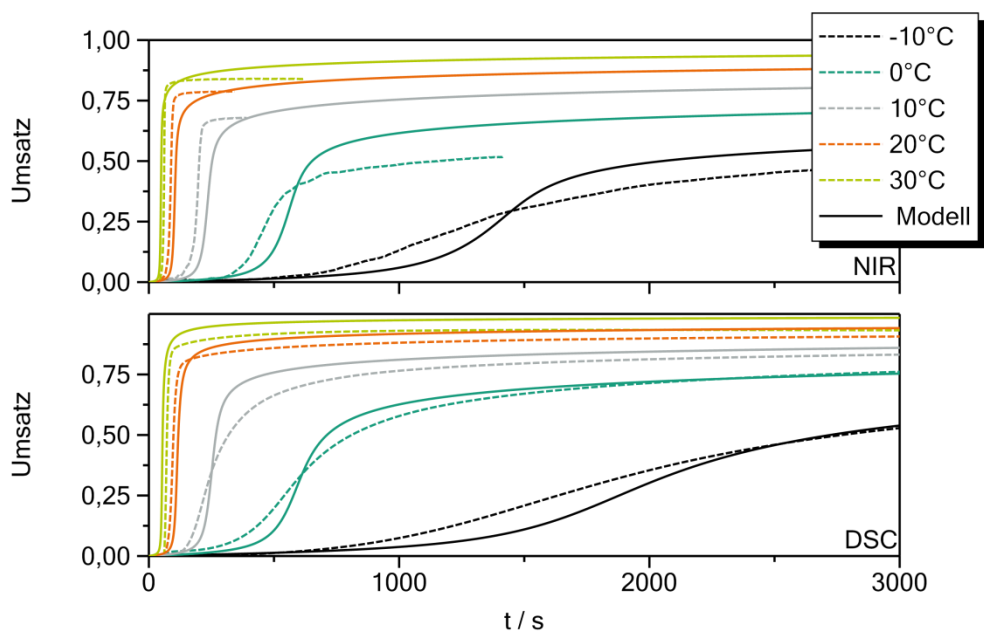


Abbildung 4-45: Isotherme Härtung verfolgt mit NIR-Spektroskopie (oben) und DSC (unten) bei verschiedenen Temperaturen. Zusammensetzung:  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=32,5 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,08 \mu\text{mol/g}$ .

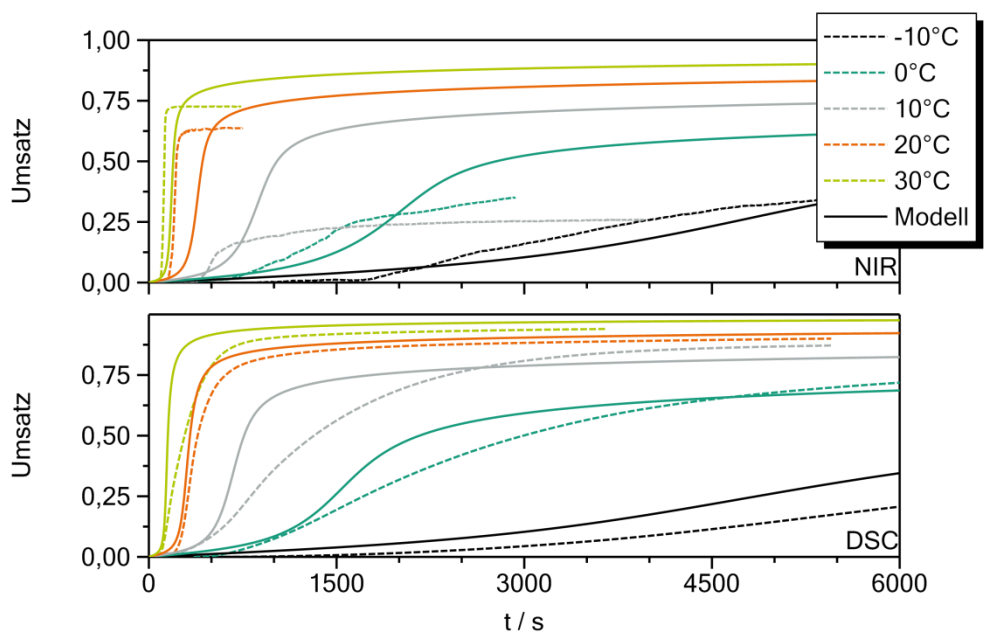


Abbildung 4-46: Isotherme Härtung verfolgt mit NIR-Spektroskopie (oben) und DSC (unten) bei verschiedenen Temperaturen. Zusammensetzung:  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=32,5 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=3,23 \mu\text{mol/g}$ .

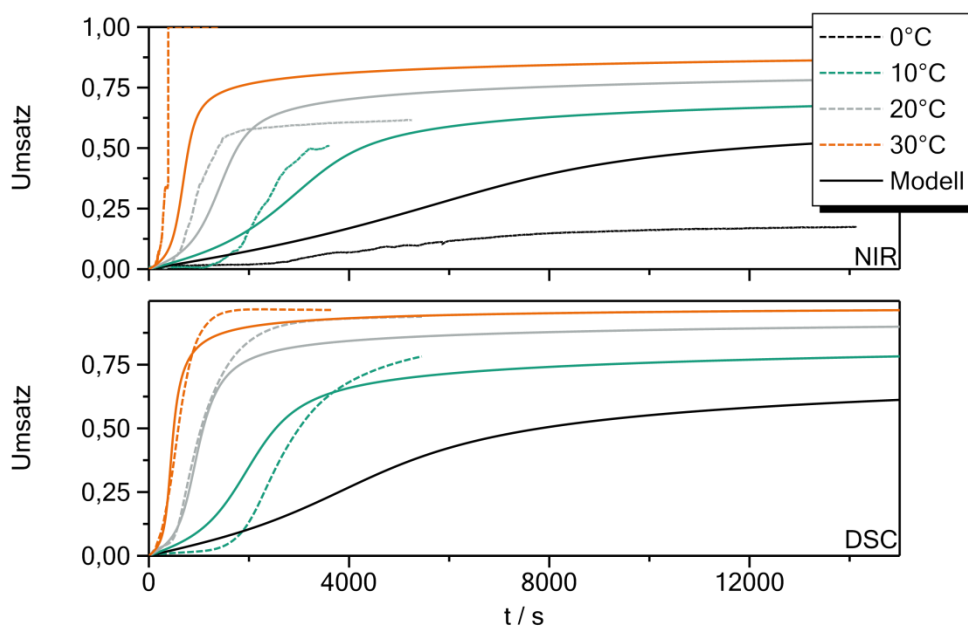


Abbildung 4-47: Isotherme Härtung verfolgt mit NIR-Spektroskopie (oben) und DSC (unten) bei verschiedenen Temperaturen. Zusammensetzung:  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=32,5 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=8,91 \mu\text{mol/g}$ . Für  $0^\circ\text{C}$  sind keine DSC-Daten vorhanden.

Tabelle 4-23: Parameter für die Modellkurven in Abbildung 4-45 bis Abbildung 4-47.

Parameter	NIR	DSC
$k_{1,0} / \text{s}^{-1}$	6,52	16,94
$\Delta E_{A,1} / \text{kJ/mol}$	27,458	29,030
$\Delta E_{A,2} / \text{kJ/mol}$	74,661	73,498
$m$	1,627	1,728
$n$	2,784	3,128
$a_c$	16,39	-114,65
$b_c$	0,00099	0,457
$a_{U_{\text{end}}}$	-1,4536	-4,516
$b_{U_{\text{end}}}$	0,00698	0,01816

Tabelle 4-24: Geschwindigkeitskonstante  $k_{2,0}$  für die Modellkurven in Abbildung 4-45 bis Abbildung 4-47.

$k_{2,0} / \text{s}^{-1}$	$c(\text{TEMPOL})=1,08 \mu\text{mol/g}$	$c(\text{TEMPOL})=3,23 \mu\text{mol/g}$	$c(\text{TEMPOL})=8,91 \mu\text{mol/g}$
NIR	$1,31 \cdot 10^{13}$	$1,57 \cdot 10^{12}$	$1,82 \cdot 10^{11}$
DSC	$8,97 \cdot 10^{12}$	$1,03 \cdot 10^{12}$	$2,63 \cdot 10^{11}$

Die simulierten Kurven mit den Temperaturabhängigkeiten zeigen eine gute Übereinstimmung zu den Messdaten. Es gibt zwar bei den NIR-Daten teilweise größere Abweichungen, vor allem im Endumsatz. Diese sind aber auf den fehlerhaften Endumsatz in den NIR-Daten zurückzuführen. Die verwendeten Parameter für die simulierten Kurven sind

in Tabelle 4-23 und Tabelle 4-24 aufgeführt. Hier zeigen die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{1,0}$  und  $k_{2,0}$  kleinere Unterschiede zwischen den NIR- und DSC-Daten. Dies ist auf die geringere Selbstbeschleunigung (durch die exotherme Reaktion) bei den DSC-Messungen zurückzuführen (wie auch schon in Abschnitt 4.3.2 erwähnt). Die Aktivierungsenergien sind für beide Messmethoden im Rahmen der Genauigkeit identisch. Auch die Reaktionsordnungen  $m$  und  $n$  unterscheiden sich nur geringfügig. Insgesamt zeigen die simulierten Kurven auch im ansteigenden Bereich nach der Induktionszeit eine deutliche Abweichung von den Messkurven. Diese Abweichung ist auf die verwendete, lineare Abhängigkeit des Parameters  $C$  in der Diffusionskontrolle zurückzuführen. Es ist davon auszugehen, dass dieser Ansatz (Gleichung 74) für das in dieser Arbeit verwendete Methacrylatharz nur bedingt verwendbar ist.

In Abbildung 4-48 ist die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{2,0}$  gegen die effektive InhibitorKonzentration  $Z_{eff}$  mit den zusätzlichen Werten aus den Versuchen mit verschiedenen Härtungstemperaturen aufgetragen. Dabei wurden die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  mit einer Aktivierungsenergie von  $\Delta E_{A,2} = 73,493 \text{ kJ/mol}$  und der jeweiligen Härtungstemperatur in  $k_{2,0}$  umgerechnet (siehe Gleichung 73). Diese ordnen sich gut in den Trend der vorherigen Versuche (Abbildung 4-42) ein.

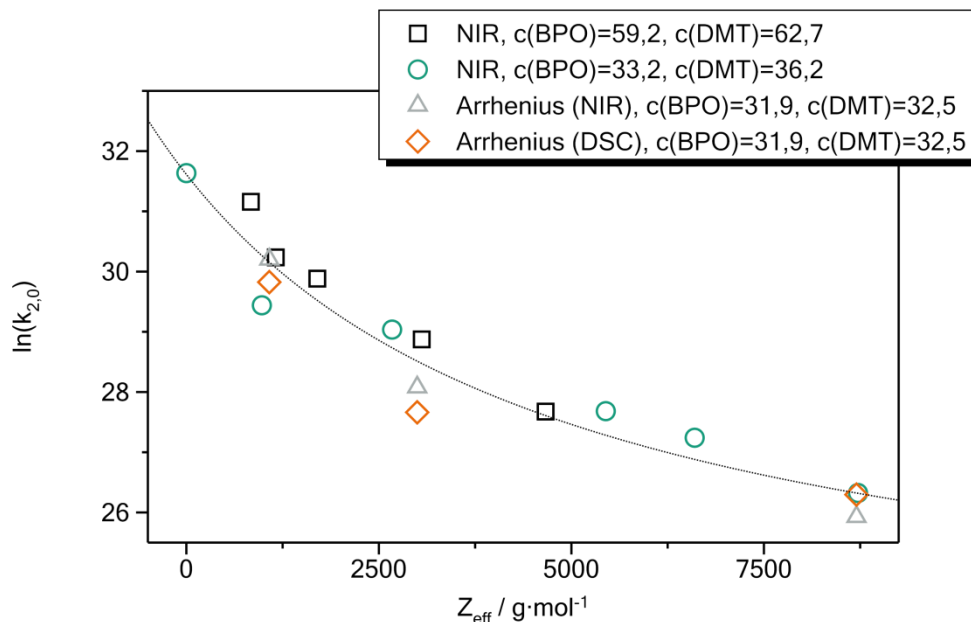


Abbildung 4-48: Logarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{2,0}$  gegen die effektive InhibitorKonzentration  $Z_{eff}$  für die Modellparameter aus Tabelle 4-20 und aus Tabelle 4-24.

---

Zusammenfassend liefert das empirische Modell die kleinste Abweichung zu den experimentellen Umsatzverläufen. Außerdem benötigt es deutlich weniger Parameter im Vergleich zu den mechanistischen Modellen. Es wird daher für die Zeitabhängigkeit der physikalischen Größen (Modul und Permittivität) in dieser Arbeit verwendet. Dabei ist zu beachten, dass die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  (oder  $k_{2,0}$ ) im empirischen Modell nicht mit einer Funktion der effektiven Inhibitorkonzentration beschrieben wurde. Mit weiteren Versuchen könnte die Abhängigkeit von  $k_2$  (oder  $k_{2,0}$ ) genauer untersucht werden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht gemacht wurde. Für die Betrachtung der Sauerstoffinhibierung (siehe nächsten Abschnitt) wird ein mechanistisches Modell benötigt, da die Reaktion mit Sauerstoff als weitere Teilreaktion betrachtet wird. Das vereinfachte mechanistische Modell mit Diffusionskontrolle hat in diesem Abschnitt keine qualitativen Unterschiede zum AS-Modell gezeigt. Zudem werden bei dem vereinfachten Modell weniger Parameter benötigt, weshalb das vereinfachte mechanistische Modell für die Betrachtung der Sauerstoffinhibierung verwendet wird.

#### 4.5. Sauerstoffinhibierung

In folgenden Abschnitt sind die Ergebnisse zur quantitativen Bestimmung der Sauerstoffinhibierung zu sehen. Dabei wurde für ein besseres Verständnis eine Simulation der Sauerstoffinhibierung durch eindiffundierenden Sauerstoff basierend auf dem vereinfachten mechanistischen Modells aus dem vorherigen Abschnitt durchgeführt.

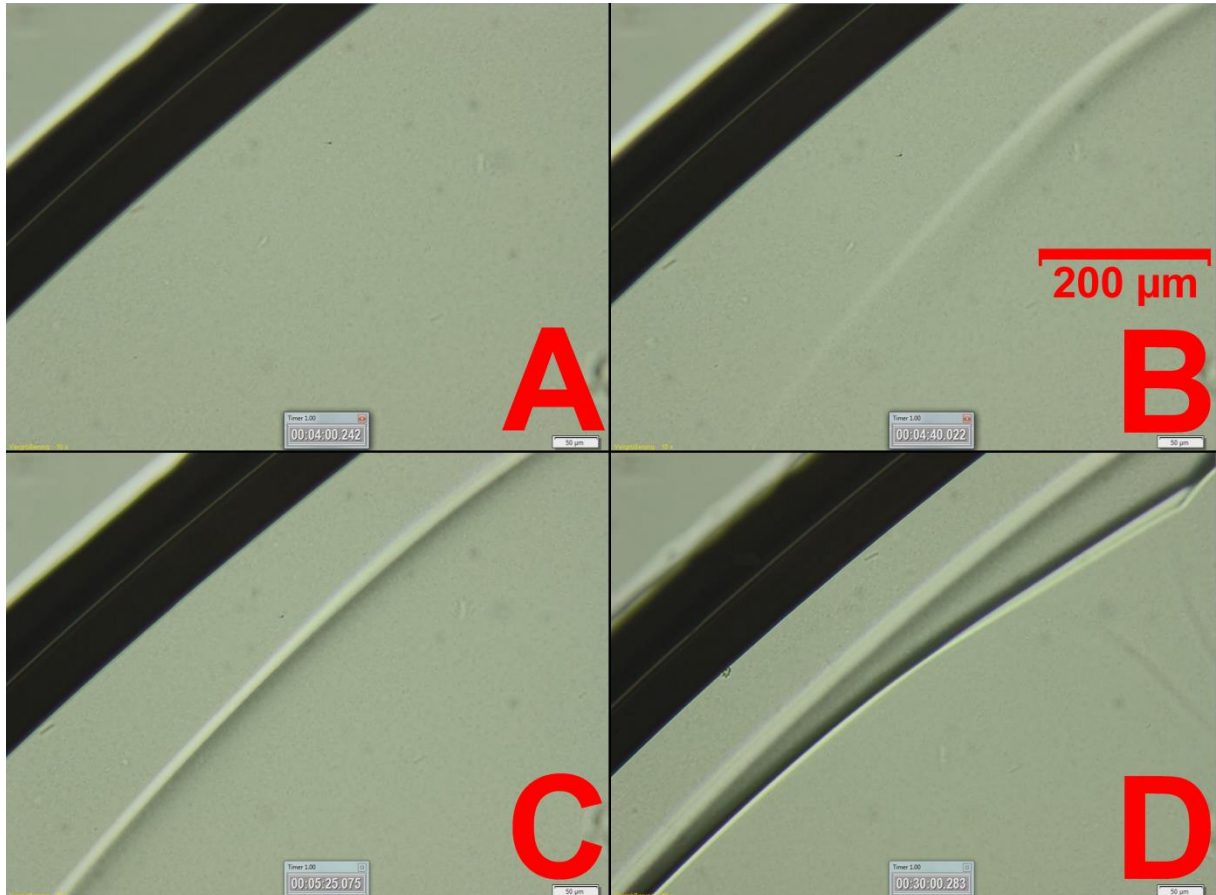


Abbildung 4-49: Bilder aus einem Video der Härtung unter einem Mikroskop bei 23 °C mit einer Zusammensetzung von:  $c(\text{BPO})=58,7 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=59,5 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1.41 \mu\text{mol/g}$ . A(240s): Reaktionsgemisch ist noch in der Induktionsphase, B(280s): Entstehung der Randschicht, C(325s): Randschicht vollständig gebildet und D(1800s): Härtung ist abgeschlossen.

In Abbildung 4-49 sind exemplarisch vier verschiedene Zeitpunkte aus einem Video der Härtung im Mikroskop zu sehen. Die Bilder zeigen die Draufsicht der im Abschnitt 3.3.8 in Abbildung 3-31 bis Abbildung 3-33 gezeigten Geometrie. Hier lässt sich sehr gut das Entstehen der Randschicht erläutern. Nach der Induktionszeit ( $t_{ip} \approx 260 \text{ s}$ ) beginnt die Polymerisation und ca.  $220 \mu\text{m}$  vom Rand erscheint plötzlich eine Kante (Bild B in Abbildung 4-49). Durch den von außen eindiffundierenden Sauerstoff kann im äußeren Bereich die Härtung nicht stattfinden. An der Kante ist eine kritische Bedingung erreicht, unterhalb derer



die Polymerisation stattfindet, erreicht. Die Kante wandert geringfügig Richtung Rand (Bild C in Abbildung 4-49) und nach der Reaktion lassen sich deutlich die Bereiche des polymerisierten Harzes im Inneren und des nicht reagierten Harzes erkennen (Bild D in Abbildung 4-49). Die Dicke der nicht reagierten Randschicht wurde an 8 Reaktionsmischungen, wie in Abschnitt 3.3.8 erläutert, gemessen. In Abbildung 4-50 sind die Dicken der nicht gehärteten Schicht gegen die effektive InhibitorKonzentration  $Z_{eff}$  aufgetragen. Es zeigt sich, dass mit zunehmendem effektiver InhibitorKonzentration  $Z_{eff}$  die mittlere Dicke der Schicht zunimmt.

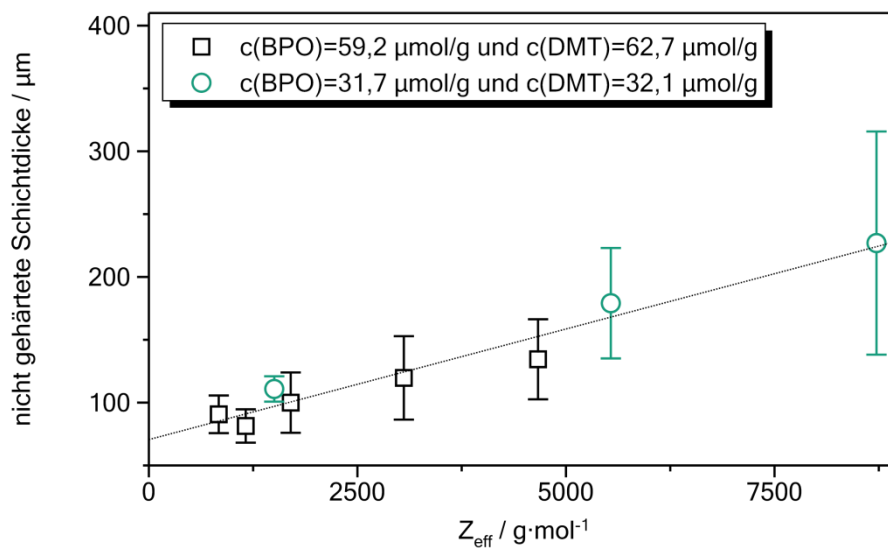


Abbildung 4-50: Schichtdicken der nicht gehärteten Oberfläche gegen die effektive InhibitorKonzentration  $Z_{eff}$  für 8 verschiedene Reaktionsmischungen bei einer Härtungstemperatur von 23 °C.

Unter Verwendung des vereinfachten mechanistischen Modells mit Diffusionskontrolle (siehe Abschnitt 4.4.1) wird die Ausbildung der Randschicht simuliert. Das Modell wird um die Reaktion mit Sauerstoff erweitert (Gleichung 75a) und Gleichung 60c in den Bilanzgleichungen mit dieser ergänzt (Gleichung 75b).<sup>[40]</sup>

$$\frac{dc(O_2)}{dt} = -k_o \cdot c(O_2) \cdot c(R\cdot) \quad (75a)$$

$$\frac{dc(R\cdot)}{dt} = 2k_d \cdot c(A) \cdot c(I) - k_z \cdot c(Z) \cdot c(R\cdot) - k_o \cdot c(O_2) \cdot c(R\cdot) - 2k_t \cdot c(R\cdot)^2 \quad (75b)$$

Um den von außen eindiffundierenden Sauerstoff aus der Atmosphäre zu berücksichtigen, wird eine Diffusionsgleichung hinzugefügt (Gleichung 76). Diese wird eindimensional betrachtet.

$$\frac{\partial c(O_2)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D_o - k_o \cdot c(O_2) \cdot c(R) \quad (76)$$

Für die Simulation wird, wie im Abschnitt 4.4.1 beschrieben, die Software Altaxo<sup>[62]</sup> verwendet. Dabei werden zylindrische Ringe mit einer Dicke von  $1 \mu\text{m}$  verwendet. Die Gesamtdicke aller Ringe (Gesamtradius) beträgt  $500 \mu\text{m}$  und es wird  $x$  als Abstand (Radius) vom Rand definiert. Als Grenzwert wird außen ( $x=0 \mu\text{m}$ ), die als Grenzkannte zur Atmosphäre definiert wird, eine permanent gesättigte Sauerstoffkonzentration im Harz angenommen. Im Reaktionsharz wird eine gesättigte Sauerstoffkonzentration zu Beginn angenommen. Für die Diffusionsprozesse durch den jeweiligen Ring wird der vorherige und anschließende Ring berücksichtigt. Es wird eine Härtungsdauer von 1000 Sekunden simuliert. Der Sauerstoff diffundiert dann vom äußeren Ring nach innen und wird gleichzeitig durch die Reaktion verbraucht. Hierfür wird der Diffusionskoeffizient  $D_o$  des Sauerstoffs als umsatzabhängige Größe betrachtet. Der Diffusionskoeffizient wird daher mit der umsatzabhängigen Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten  $k_p$  nach Gleichung 77 verringert.

$$D_o(U) = D_o \cdot \frac{k_p(U)}{k_p(U=0)} \quad (77)$$

Für jeden Ring  $n$  wird näherungsweise von einer konstanten Sauerstoffkonzentration ausgegangen. Für die Diffusion aus dem vorherigen ( $n-1$ ) Ring in den aktuelle Ring  $n$  und von dem aktuellen Ring  $n$  in den nächsten Ring ( $n+1$ ) wird mit invers gemittelten Diffusionskoeffizienten nach Gleichung 78 gerechnet.

$$D_o(n-1, n) = \frac{2 \cdot D_o(n) \cdot D_o(n-1)}{D_o(n) + D_o(n-1)} \quad (78)$$

$$D_o(n, n+1) = \frac{2 \cdot D_o(n) \cdot D_o(n+1)}{D_o(n) + D_o(n+1)}$$

Für den Diffusionsterm des Rings  $n$  in Gleichung 76 kann dann durch Bilanzierung Gleichung 79 verwendet werden.

$$\frac{\partial}{\partial x} D_O(n) = D_O(n-1, n) \cdot [c_{n-1}(O_2) - c_n(O_2)] - D_O(n, n+1) \cdot [c_n(O_2) - c_{n+1}(O_2)] \quad (79)$$

Für die Sauerstoffkonzentration im gesättigt Harz wird eine Konzentration von 1,2 mmol/l angenommen (orientiert an Literaturwerten für Sauerstoffkonzentrationen in Methacrylaten)<sup>[39, 81-82]</sup>. Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_o$  wurde das in diesem Abschnitt beschriebene Modell (zunächst ohne Sauerstoffdiffusion) an die Umsatzkurven der 8 Reaktionsmischungen aus NIR-Messungen angepasst. Da der gelöste Sauerstoff auch einen Einfluss auf die Induktionszeit hat, mussten auch die Geschwindigkeitskonstanten  $k_d$  für die Initiierung und  $k_z$  für die Inhibierung neu abgeschätzt werden. Für die Simulation der Schichtdicken wurden schließlich die Parameter aus Tabelle 2-1 verwendet. Durch die zusätzliche Reaktion mit Sauerstoff ist die Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  etwas größer und die Geschwindigkeitskonstante  $k_z$  etwas niedriger als in Abschnitt 4.4.1 im vereinfachten mechanistischen Modell.

Tabelle 4-25: Parameter für das Reaktionsmodell mit Berücksichtigung des Sauerstoffs.

$k_d / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	0,009766
$k_p / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	1.999,93
$k_t / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	$1,063 \cdot 10^8$
$k_z / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	2.4316,43
$k_o / \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$	$3,912 \cdot 10^7$
$D_{M0} / \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$5,45 \cdot 10^{-6}$
$D_{P0} / \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	30,66
$\gamma_M$	0,60
$\gamma_t$	3,13
$c(O_2) / \frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$

Anschließend wird der Diffusionskoeffizient für Sauerstoff, ausgehend von Literaturwerten<sup>[39, 83]</sup>, in der Modellierung mit ortsabhängiger Sauerstoffkonzentration variiert. Dabei wurden Simulationen mit einem Diffusionskoeffizienten  $D_O$  von  $0,5$  bis  $4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  durchgeführt. In Abbildung 4-51 ist exemplarisch der Umsatz für eine ausgewählte Reaktionsmischung orts- und zeitabhängig dargestellt: Dabei ist der Umsatz als Farbskala dargestellt, die Zeit auf der X-Achse und der Abstand vom Rand  $x$  auf der Y-Achse. Im Inneren der Probe läuft die Reaktion vollständig ab und es ist zu erkennen, dass der Sauerstoff bis knapp unter  $100 \mu\text{m}$  die Härtungsreaktion im Harz unterbindet. Dann ist ein scharfer Übergang von keiner

Härtung (Umsatz kleiner 0,2) hin zur vollen Härting (etwa ein Umsatz von 0,86) erkennbar. Dieses Verhalten spiegelt den scharfen Übergang, der unter den Mikroskop beobachtet werden kann, gut wider (Abbildung 4-49 bzw. Abschnitt 3.3.8). Bei weiterer Eindringtiefe ist keine signifikante Änderung erkennbar. Auch das plötzliche Auftreten der Grenzschicht spiegelt die Simulation gut wider. Das Harz härtet demnach nach der Induktionszeit mit einer definierten Schichtdicke an der Grenzseite zur Atmosphäre. Die Dicke dieser Schicht wird dann während der Härtung nur geringfügig schmaler.

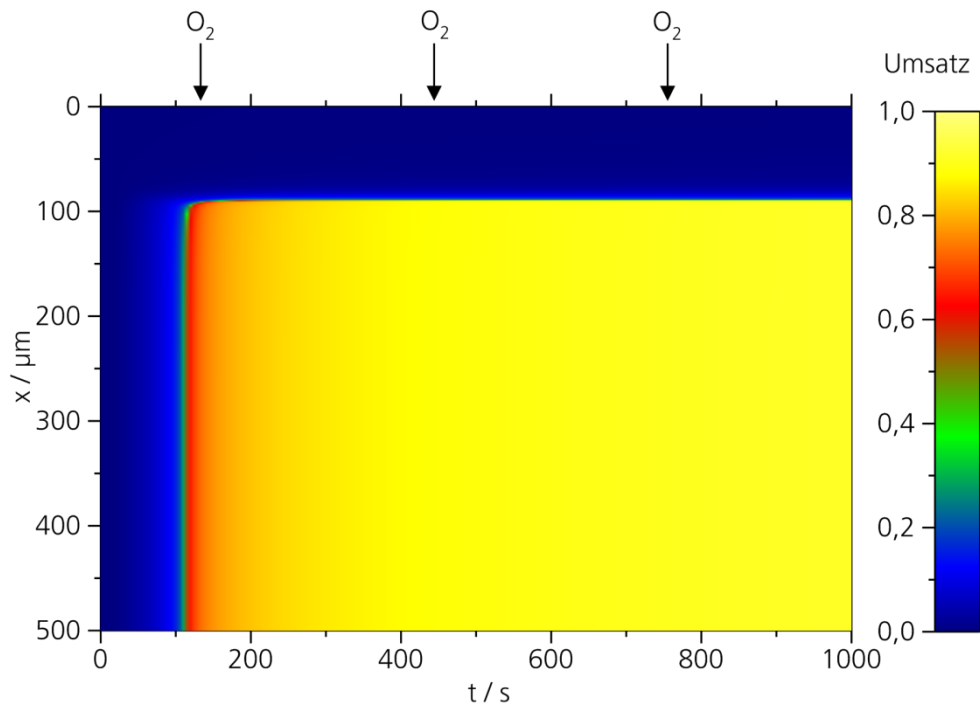


Abbildung 4-51: Exemplarische Darstellung des Umsatzes gegen die Zeit und den Abstand vom Rand  $x$ . Konzentrationen der Reaktivkomponenten:  $c(\text{BPO})=59,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=62,7 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=6,2 \mu\text{mol/g}$ .

In Abbildung 4-52 ist der Umsatz gegen den Ort nach 1000 Sekunden Simulationszeit für alle Reaktionsmischungen, an denen die Schichtdicke bestimmt wurde, zu sehen. Für die Simulationen wird definiert, dass bei einem Umsatz kleiner 0,25 das Harz kein durchgängiges Netzwerk ausbildet. Diese Grenze ist in Abbildung 4-52 dargestellt. An dieser Stelle wird der Abstand vom Rand als Schichtdicke ermittelt, da hier der Umsatz schlagartig ansteigt. Es wurden für verschiedene Diffusionskoeffizienten  $D_0$  die Schichtdicken an dieser Stelle ermittelt. Der Diffusionskoeffizient  $D_0$  von  $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  zeigt die geringsten Abweichungen zu den experimentell ermittelten Schichtdicken. In Abbildung 4-53 sind im Vergleich zu den

experimentellen Werten aus Abbildung 4-50 die simulierten Schichtdicken für  $D_0 = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  dargestellt.

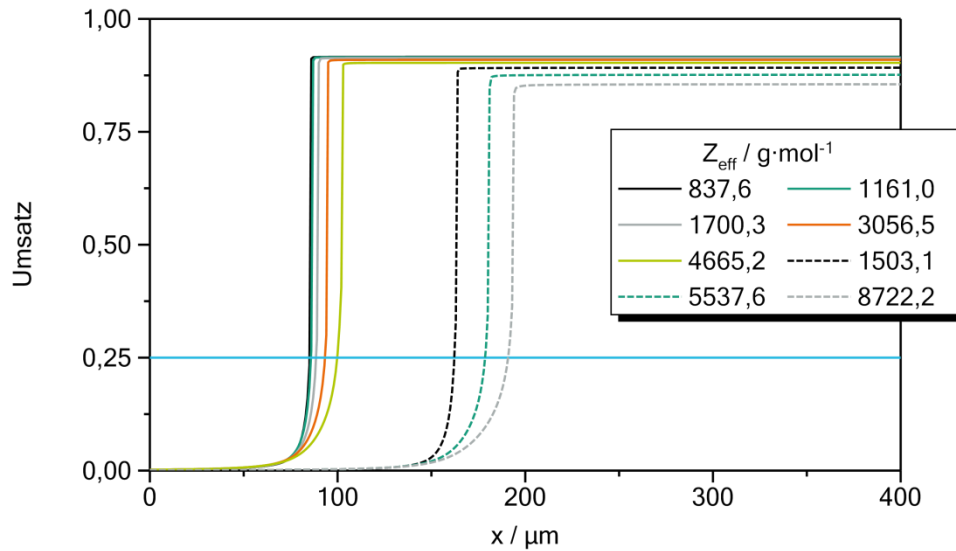


Abbildung 4-52: Simulierter Umsatz (bei  $t=1000 \text{ s}$ ) als Funktion des Abstands zum Rand  $x$  mit einem Diffusionskoeffizienten  $D_0$  von  $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Reaktionsmischungen: Durchgängige Linien  $c(\text{BPO})=59,2 \text{ µmol/g}$  und  $c(\text{DMT})=62,7 \text{ µmol/g}$ , gestrichelte Linien  $c(\text{BPO})=31,7 \text{ µmol/g}$  und  $c(\text{DMT})=32,1 \text{ µmol/g}$ .

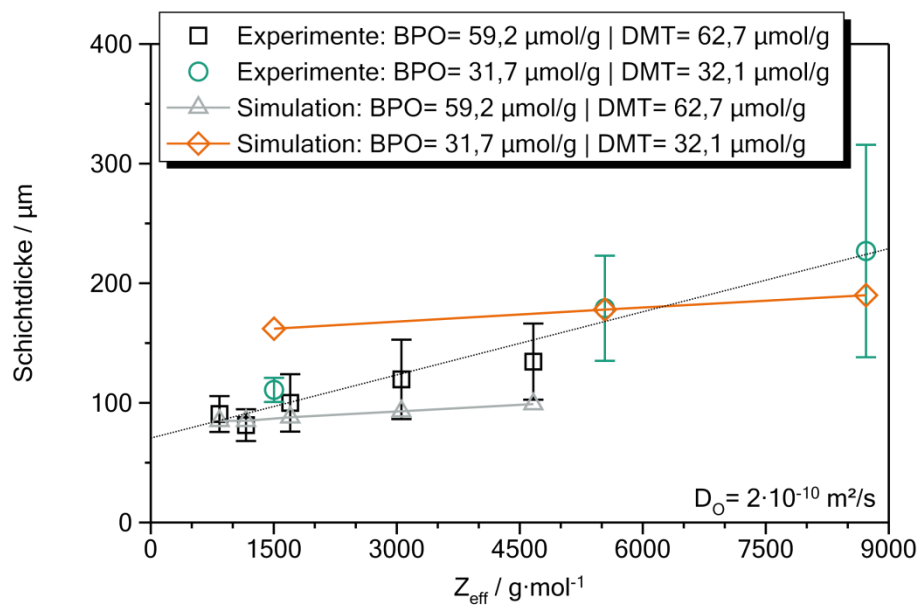


Abbildung 4-53: Vergleich der experimentellen (Abbildung 4-50) und simulierten Schichtdicken ( $D_0=2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) der nicht gehärteten Oberfläche als Funktion der effektiven Inhibitorkonzentration  $Z_{eff}$ .

---

Die Modellierung gibt den Verlauf der experimentellen Daten im Mittel gut wieder. Allerdings zeigen die experimentell bestimmten Schichtdicken keinen signifikanten Unterschied zwischen den Reaktionsmischungen mit verschiedener Initiatorkonzentration (ca. 60  $\mu\text{mol/g}$  BPO und DMT bzw. ca. 30  $\mu\text{mol/g}$  BPO und DMT). Es lassen sich größere Schichtdicken bei Reaktionsmischungen mit ca. 30  $\mu\text{mol/g}$  BPO und DMT vermuten. Diese sind im Rahmen des Fehlers aber nicht signifikant. Deutlicher ist die Zunahme der Schichtdicke mit steigender Konzentration an TEMPOL (und damit auch effektiver InhibitorKonzentration  $Z_{eff}$ ) zu sehen. Im Gegensatz dazu ist bei den simulierten Schichtdicken ein deutlicher Unterschied zwischen den verschiedenen Initiatorkonzentrationen zu sehen. Die Reaktionsmischungen mit Initiatorkonzentration von ca. 30  $\mu\text{mol/g}$  BPO und DMT sind im Vergleich zu den Reaktionsmischungen mit ca. 60  $\mu\text{mol/g}$  BPO und DMT zu höheren Schichtdicken parallelverschoben. Zusätzlich zeigen größere effektive InhibitorKonzentrationen  $Z_{eff}$  nur geringe Auswirkung auf die simulierte Schichtdicke.

Dieser Effekt lässt sich bei Betrachtung der Teilreaktionen im Modell erklären: Die Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  ist im Vergleich zu  $k_z$  und  $k_o$  viel kleiner. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist damit die Radikalbildung. Am Rand der Probe diffundiert von außen Sauerstoff nach. Zu Beginn reagiert der Sauerstoff mit den gebildeten Radikalen. Es gibt einen Ort (vom Inneren der Probe aus betrachtet) und einem Zeitpunkt, an dem der Sauerstoff von außen mit gleicher Geschwindigkeit in die Reaktionsmischung diffundiert, wie Radikale gebildet werden. Wird dies erreicht, bevor der gelöste Sauerstoff in der Reaktionsmischung aufgebraucht ist und nachdem das Nachdiffundieren von Sauerstoff nicht mehr möglich ist, kann an diesem Ort keine Reaktion stattfinden, da im Anschluss die Sauerstoffkonzentration mit der Zeit zunimmt und die Reaktion unterbindet. Dies hängt maßgeblich von der Initiatorkonzentration ab und erklärt die parallele Verschiebung in Abbildung 4-53 sowie die geringe Abhängigkeit von der Konzentration an TEMPOL.

Die Reaktion von Sauerstoff mit Radikalen wurde in der Simulation simpel betrachtet (siehe Tabelle 4-9 auf Seite 95). Es ist bekannt, dass durch Sauerstoffinhibierung in der radikalischen Polymerisation eine Kettenreaktion abläuft.<sup>[81-82, 84-86]</sup> Der Mechanismus ist komplex und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Es konnte mit dem verwendeten Modell qualitativ gezeigt werden, wie die nicht reagierte Randschicht durch gelösten und nachdiffundierenden Sauerstoff zustande kommt und dass die Initiatorkonzentration dabei eine wichtige Rolle spielt.

## 4.6. Einfluss der Reaktionsmischungen auf die zeitabhängigen physikalischen Eigenschaften

In folgendem Abschnitt wird auf die zeitabhängigen physikalischen Größen während der Härtungsreaktion eingegangen. Diese wurden mit Hilfe von DMA-, US- oder DRS-Messungen während der Härtung verfolgt. Für die mechanischen Messungen werden dabei primär die US-Messungen betrachtet. Ergänzend werden auch DMA-Messungen (im Silikonschlauch, siehe Abschnitt 3.3.5) mit in die Diskussion einbezogen. Für die US-Messungen sind durch den kombinierten Messaufbau mit der NIR-Spektroskopie zusätzlich Modulkurven als Funktion des Umsatzes berechnet worden.

### 4.6.1. Einfluss der Harzzusammensetzung auf die mechanischen Eigenschaften während der Härtung

An den Reaktionsmischungen mit verschiedenen Massenanteilen an HPMA (vergleiche Abschnitt 4.3.1) wurden mechanische Messungen während der Härtung mittels Ultraschallmessungen durchgeführt. Hierfür sind in Abbildung 4-54 die Messkurven für den Schubmodul als Funktion der Zeit bei 5 MHz zu sehen.

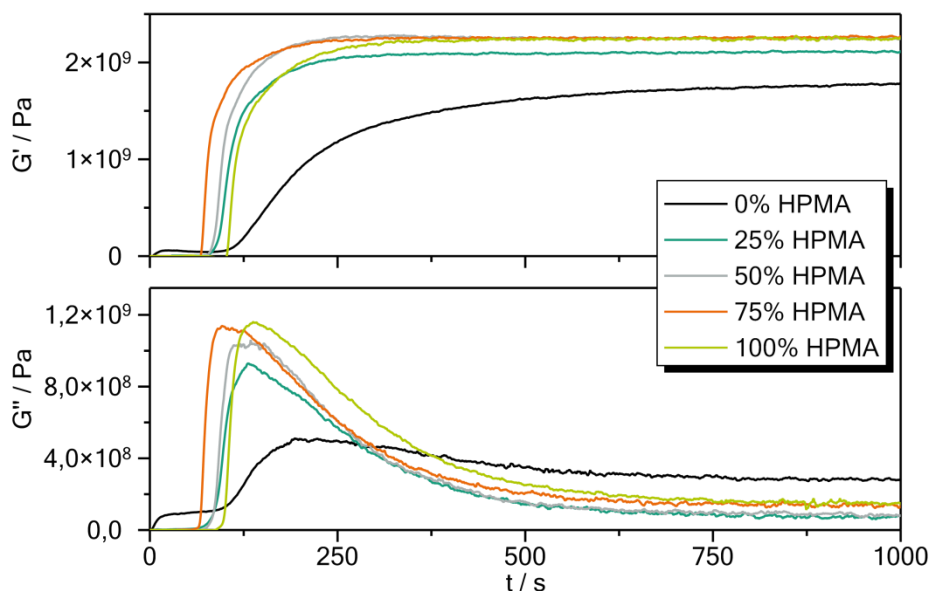


Abbildung 4-54: Zeitlicher Verlauf des Schubmoduls (oben Speicher- und unten Verlustmodul) während der Härtung bei 23 °C für Reaktionsmischungen mit verschiedenen Massenanteilen an HPMA aus den US-Messungen (5 MHz). Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=43 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=84 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=4,3 \mu\text{mol/g}$ .

Der Schubmodul im ausgehärteten Zustand ( $>1000$  Sekunden) zeigt den gleichen Trend wie bei den DMA-Messungen an den ausgehärteten Probenstäbchen (Abbildung 4-9 auf Seite 66). Den geringsten Modul hat die Probe mit 0 % HPMA und der Modul nimmt mit steigendem Anteil an HPMA zu, wobei dieser sich ab 50 % HPMA praktisch nicht mehr ändert. Der Endwert des Schubmoduls nach der Härtung zeigt eine gute Übereinstimmung zu den Schubmodulwerten aus den Masterkurven für 5 MHz und 25 °C an gehärteten Proben. Die maximale Abweichung beträgt 1 GPa. Unter Berücksichtigung, dass bei der US-Messung zur Modulberechnung eine konstante Dichte von 1 g/ml angenommen wurde, ist diese sehr niedrig.

Ähnlich wie bei den Umsatzmessungen steigt die Modulzeitkurve für die Probe mit 0 % HPMA am langsamsten an. Mit steigendem Massenanteil an HPMA verkürzt sich die Zeit bis zum Anwachsen des Moduls. Die Ultraschalldaten wurden im kombinierten Messaufbau zeitgleich mit den NIR-Spektren aufgenommen (Abschnitt 3.3.7). Deshalb ist es möglich, den Modul über den ermittelten NIR-Umsatz darzustellen.

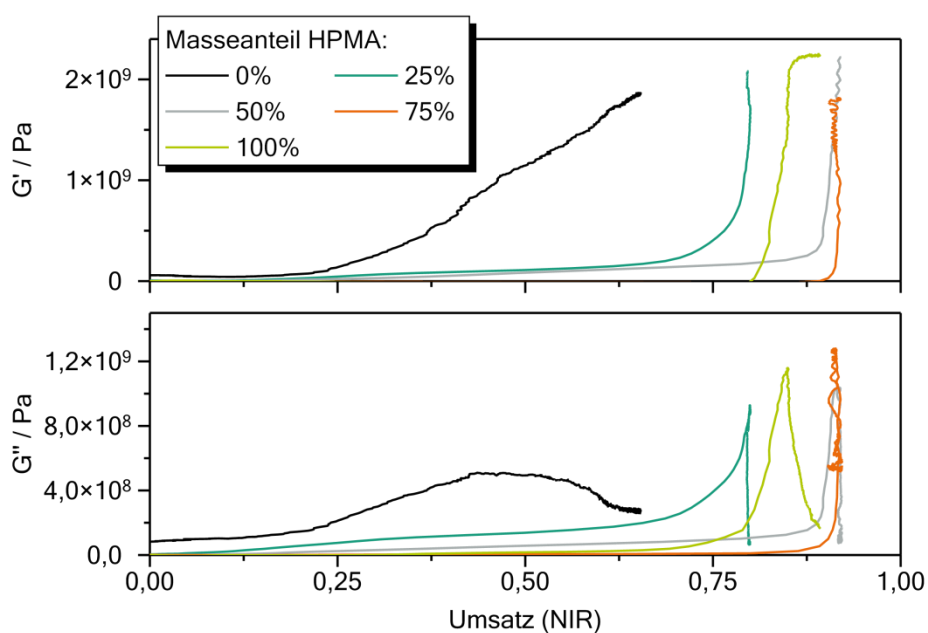


Abbildung 4-55: Schubmodul aus den US-Messungen (oben der Real- und unten der Imaginärteil) als Funktion des Umsatzs (NIR-Messungen, FTIR-ATR-korrigiert) für die Reaktionsmischungen mit verschiedenen Massenanteilen an HPMA. Härtungstemperatur: 23 °C,  $c(\text{BPO})=43,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=84,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=4,29 \mu\text{mol/g}$ .

In Abbildung 4-55 ist der Schubmodul gegen den Umsatz für Zusammensetzungen mit verschiedenem Massenanteil an HPMA (siehe Abschnitt 4.3.1 und Abschnitt 4.6.1) zu sehen. Dabei wurde der NIR-Umsatz, wie auch bei der kinetischen Modellierung (Abschnitt 4.4.1),



auf den Wert aus den FTIR-ATR-Messungen korrigiert (Gleichung 63 in Abschnitt 4.4). Hier lässt sich erkennen, dass der Modul erst nach dem Erreichen eines bestimmten Umsatzes signifikant zunimmt. Dieser Anstieg steht im Zusammenhang mit der Zunahme des Moduls beim reaktionsgetriebenen glasartigen Einfrieren (Vitrifizierung) der Reaktionsmischung. Das heißt, dass die umsatzabhängige Glasübergangstemperatur  $T_G(U(t))$  mit der Härtungstemperatur vergleichbar wird. Der Umsatzwert, bei dem der Modul signifikant ansteigt entspricht dem Umsatz beim glasartigen Einfrieren. Die entsprechende Härtungszeit wird auch als Vitrifizierungszeit bezeichnet. Der Umsatz bei dem der Modul signifikant ansteigt, nimmt in den Messungen (Abbildung 4-55) mit zunehmendem Massenanteil an HPMA zu. Bei einem Massenanteil von 100 % HPMA wird dieser wieder niedriger. Dies liegt an der höheren Glasübergangstemperatur des Monomeren HEMATMDI und der sinkenden Netzwerkdicke mit steigendem Massengehalt an HPMA. Die Netzwerkdicke nimmt mit steigendem Massenanteil an HPMA ab und bei 100 % HPMA wird kein Netzwerk gebildet.

Da die Härtung sehr schnell abläuft, ist das Maximum im Imaginärteil des Schubmoduls  $G''$  nur für Reaktionsmischungen mit einem Massenanteil von 100 % HEMATMDI und 100 % HPMA gut zu sehen. Bei den anderen Zusammensetzungen gibt es in diesem Umsatzbereich zu wenige Messpunkte.

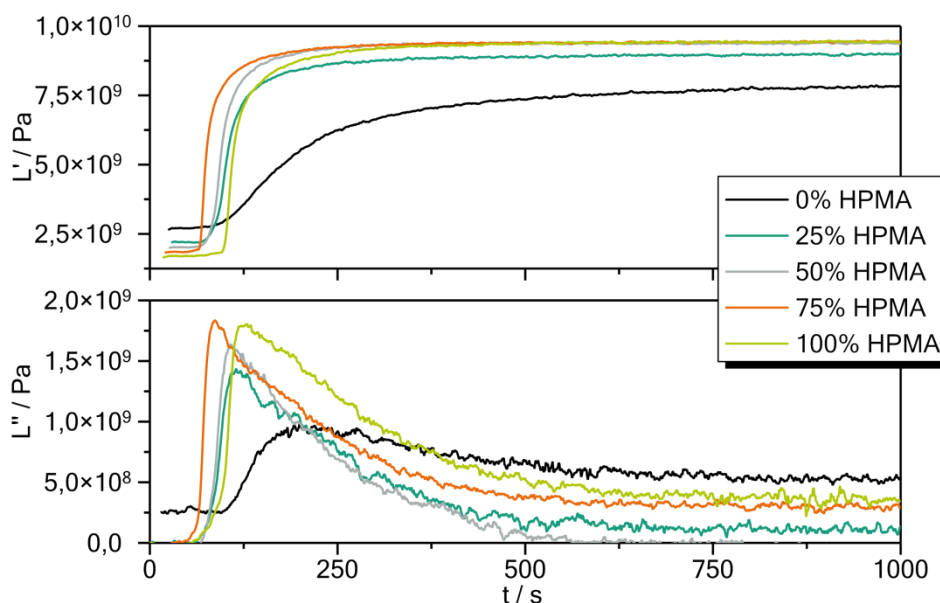


Abbildung 4-56: Zeitlicher Verlauf des Longitudinalwellenmoduls bei 8 Mhz (oben Speicher- und unten Verlustmodul) während der Härtung bei 23 °C für Reaktionsmischungen mit verschiedenen Massenanteilen an HPMA. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=43 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=84 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=4,3 \mu\text{mol/g}$ .

In Abbildung 4-56 ist der Verlauf des Longitudinalwellenmoduls aus den Ultraschallmessungen für Reaktionsmischungen mit verschiedenem Massenanteil an HPMA (wie in Abbildung 4-54) während der Härtung zu sehen. Der qualitative Verlauf ist analog zum Schubmodul in Abbildung 4-54. Die Auflösung der Ultraschallmodulwerte für den Longitudinalwellenmodul ist größer, als für den Schubmodul. Daher lassen sich vor dem signifikanten Modulanstieg die verschiedene Viskosität der Reaktionsmischungen im nicht gehärteten Zustand erkennen. HEMATMDI hat die größte Viskosität, was im Longitudinalwellenmodul durch den größten Modul sichtbar ist. Dieser nimmt mit steigendem Massenanteil von HPMA ab.

#### 4.6.2. Einfluss der Inhibitorkonzentration auf die mechanischen Eigenschaften während der Härtung

Für die Reaktionsmischungen mit verschiedener Inhibitorkonzentration (siehe Abschnitt 4.3.2 in Abbildung 4-27 und Abbildung 6-43) wurden Ultraschallmessungen während der Härtung durchgeführt. Dabei wurden die Ultraschallmessungen mit NIR-Messungen kombiniert (siehe Abschnitt 3.3.7). Zum Vergleich wurden DMA-Messungen (siehe Abschnitt 3.3.5) herangezogen.

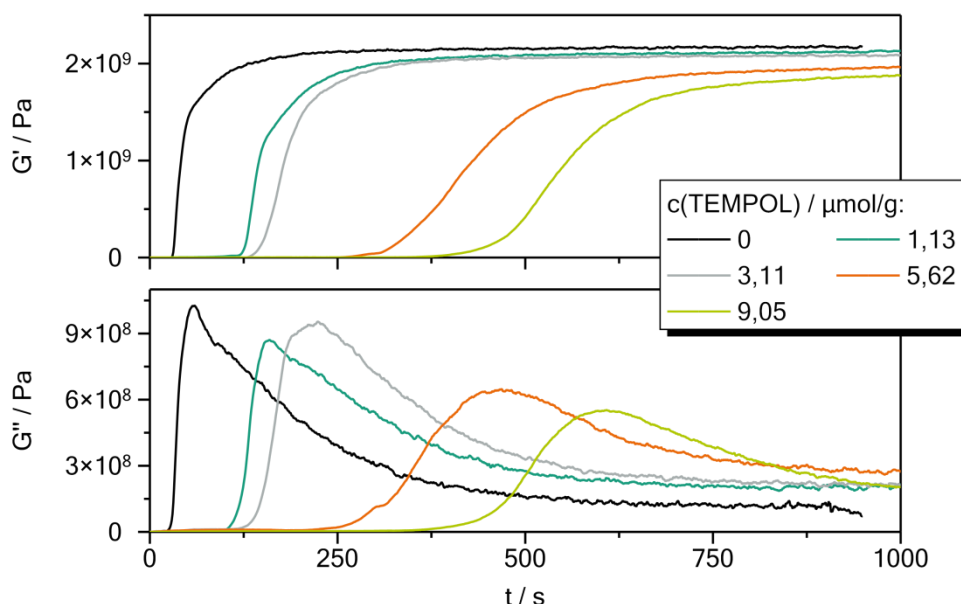


Abbildung 4-57: Zeitlicher Verlauf des Schubmoduls (oben Speicher- und unten Verlustmodul) während der Härtung bei 23 °C für Reaktionsmischungen mit verschiedener Inhibitorkonzentration aus den US-Messungen (5 MHz). Konzentrationen der Reaktivzusätze  $c(\text{BPO})=33,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=36,2 \mu\text{mol/g}$ .

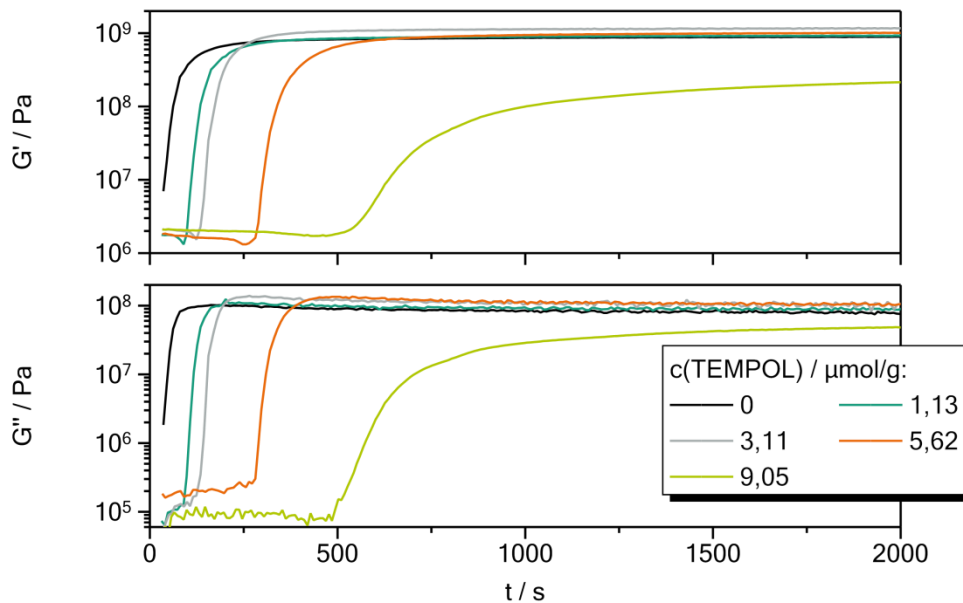


Abbildung 4-58: Zeitlicher Verlauf des Schubmoduls (oben Speicher- und unten Verlustanteil) während der Härtung bei 23 °C für Reaktionsmischungen mit verschiedener InhibitorKonzentration aus den DMA-Messungen (1 Hz). Konzentrationen der Reaktivzusätze  $c(\text{BPO})=33,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=36,2 \mu\text{mol/g}$ .

In Abbildung 4-57 und Abbildung 4-58 sind die Schubmodulkurven der Ultraschallmessungen und DMA-Messungen (im Silikonschlauch) für die Reaktionsmischungen mit verschiedener InhibitorKonzentration zu sehen. Ähnlich wie bei der Induktionszeit in den Umsatzzeitkurven (siehe Abbildung 4-27) ist auch im Schubmodul eine Verlängerung der Zeit bis zum signifikanten Anstieg des Moduls mit zunehmender InhibitorKonzentration zu sehen. Dabei muss berücksichtigt werden, dass der Modul nicht linear mit dem Umsatz korreliert und ein direkter Vergleich mit der Induktionszeit hier nicht möglich ist. Zusätzlich wird der Bereich des Anstiegs mit steigender InhibitorKonzentration breiter. Der Endmodulwert wird mit zunehmender InhibitorKonzentration niedriger. Für die US- und DMA- Messungen (Abbildung 4-57 und Abbildung 4-58) wurde der Endschubmodulwert nach der Härtung mit den Masterkurven (bei entsprechender Temperatur und Frequenz) validiert (auf Seite 181 in Abbildung 6-55). Diese liegen für alle Messungen (mit Ausnahme der DMA-Messung mit einer InhibitorKonzentration von  $9,05 \mu\text{mol/g}$ ) im Rahmen der Messgenauigkeit. Da der Endmodulwert für die Reaktionsmischung mit einer InhibitorKonzentration von  $9,05 \mu\text{mol/g}$  bei der DMA-Messung (1 Hz) signifikant niedriger liegt, als bei den Modulwerten aus der entsprechenden Masterkurve, ist hier von einem Fehler auszugehen. Dieser könnte durch Luftsauerstoff in Kombination mit einer dadurch verbundenen, schlechteren Anbindung der Reaktionsmischung an die 8 mm Platten entstanden sein. Bei den Probenstäbchen für die

DMA-Messungen in Abschnitt 4.2.2 konnte bei höheren Inhibitorkonzentrationen auch eine unvollständige Härtung beobachtet werden.

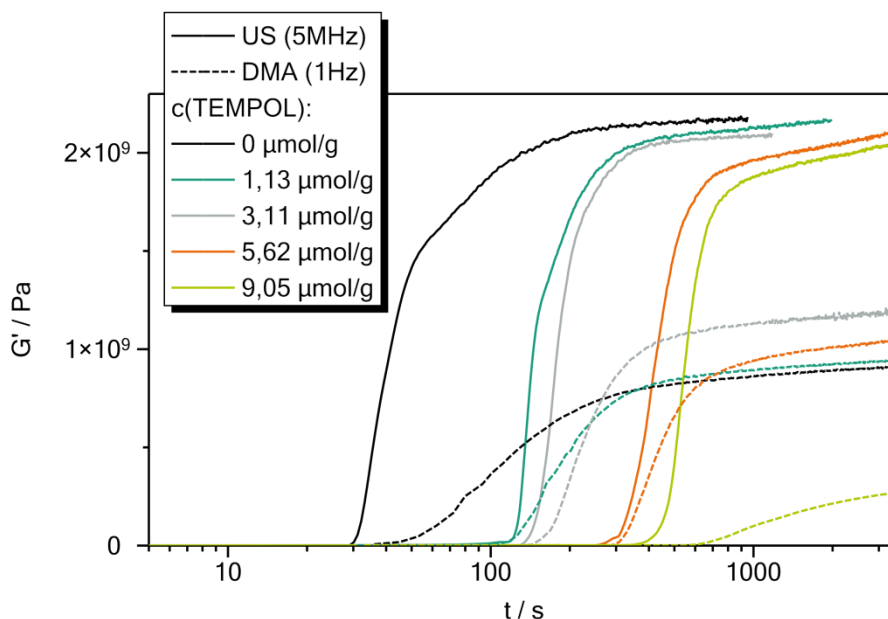


Abbildung 4-59: Vergleich des Schubmoduls (Speicheranteil) aus US- (5 MHz) und DMA-Messungen (1 Hz) während der Härtung bei 23 °C für Reaktionsmischungen mit verschiedener Inhibitorkonzentration. Konzentrationen der Reaktivzusätze  $c(\text{BPO})=33,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=36,2 \mu\text{mol/g}$ .

Zur besseren Übersicht sind beide Methoden (US und DMA) im direkten Vergleich in Abbildung 4-59 mit einer linearen Achse dargestellt. Durch die unterschiedlichen Messfrequenzen der beiden Methoden (Ultraschall 5 MHz und DMA 1 Hz) ist bei den Ultraschallmessungen der Anstieg durch die Reaktionsgetriebene Vitrifizierung früher, als bei den DMA-Messungen und es werden höhere Modulwerte erreicht.

Der zeitliche Verlauf des Longitudinalwellenmoduls aus den Ultraschallmessungen für die Reaktionsmischungen ist im Anhang auf Seite 180 in Abbildung 6-54 zu sehen. Wie auch im vorherigen Abschnitt ist der qualitative Verlauf analog zum Schubmodul (Abbildung 4-57) und es wird daher nicht näher auf die Messungen eingegangen.

In Abbildung 4-60 ist der Schubmodul für Reaktionsmischungen mit unterschiedlicher Inhibitorkonzentration (siehe Abschnitt 4.6.1 Abbildung 4-57) gegen den Umsatz aufgetragen. Wie im vorherigen Abschnitt und bei der kinetischen Modellierung (Abschnitt 4.4.1), wurde der Umsatz aus den NIR-Messungen mit dem jeweiligen Endumsatz aus den FTIR-ATR-Messungen korrigiert. Hier ist zu erkennen, dass mit steigender

InhibitorKonzentration der Modul bei niedrigeren Umsätzen signifikant steigt. Dies ist ein Indiz für eine andere Netzwerkstruktur und Netzwerkbildung bei Reaktionsmischungen mit höheren InhibitorKonzentrationen. Bei den Reaktionsmischungen ohne Inhibitor (oder sehr geringen Konzentrationen) sind außerdem im Bereich der Vitrifizierung zu wenige Messpunkte für den Umsatz vorhanden um den Verlauf vollständig abzubilden. Im Vergleich zu den Reaktionsmischungen mit unterschiedlicher Massenanteil an HPMA (siehe Abbildung 4-55) besitzen die Reaktionsmischungen mit unterschiedlicher InhibitorKonzentration (Abbildung 4-60) am Ende etwa den gleichen Modul und Umsatz.

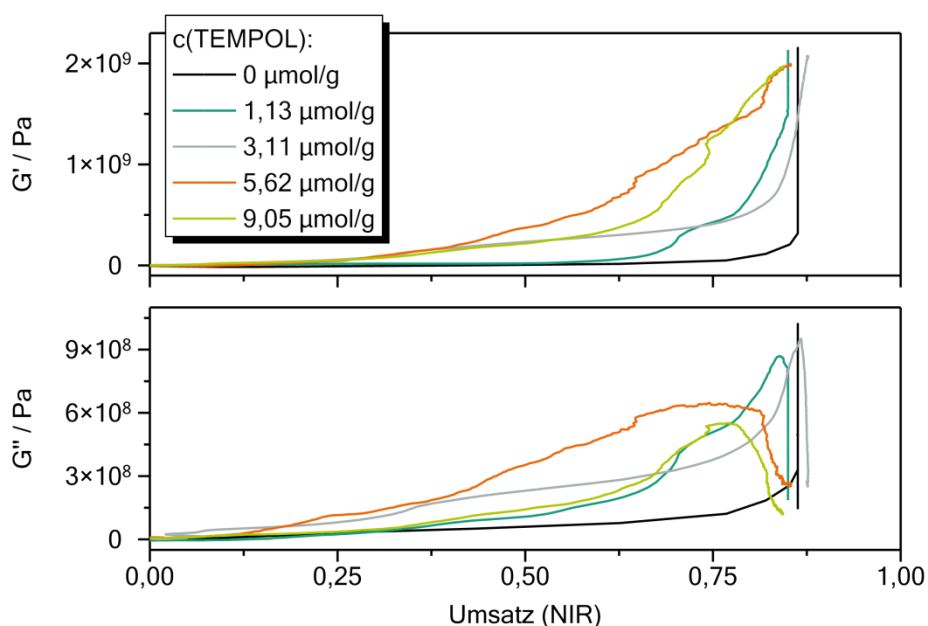


Abbildung 4-60: Der Schubmodul aus den US-Messungen (oben der Real- und unten der Imaginärteil) gegen den Umsatz (NIR-Messungen, FTIR-ATR-korrigiert) für verschiedene InhibitorKonzentrationen. Härtungstemperatur: 23 °C,  $c(\text{BPO})=32,3 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=34,6 \mu\text{mol/g}$ .

#### 4.6.3. Einfluss der Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften während der Härtung

In allen Reaktionsmischungen mit Füllstoffen ist ein Massenanteil von 2,5 % pyrogene Kieselsäure enthalten, um eine Sedimentation zu verhindern. Um den Einfluss der pyrogenen Kieselsäure in den Zusammensetzungen mit Füllstoffen auf die zeitlichen Modulmessungen einschätzen zu können, wurden zunächst Reaktionsmischungen mit verschiedenem Massenanteil an pygener Kieselsäure mit Hilfe von Ultraschallmessungen untersucht. Dies wurde an denselben Reaktionsmischungen, an denen auch der Einfluss der pyrogenen

Kieselsäure auf den Umsatz untersucht wurde (Abbildung 4-31 auf Seite 90), durchgeführt. Die Kurven aus den Ultraschallmessungen sind im Anhang ab Seite 181 in Abbildung 6-56 und Abbildung 6-57 zu finden. Die pyrogene Kieselsäure hat im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Einfluss auf die Schubmodulkurven.

In Abbildung 4-61 sind die Schubmodulkurven aus den DMA-Messungen und den Ultraschallmessungen der Reaktionsmischung mit Titandioxid als Füllstoff zu sehen. Der inhibierende Effekt des Titandioxids ist wie bereits in den Umsatzkurven sichtbar (siehe Abschnitt 4.3.4). Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Induktionszeit im Umsatz nicht direkt mit dem zeitlich verzögerten Anstieg im Modul bei der Vitrifizierung vergleichbar ist. Bis auf die zeitliche Verschiebung lässt sich ein etwas steilerer Verlauf im Anstieg der Messungen mit Titandioxid im Vergleich zur ungefüllten Probe feststellen. Die Messkurven aus den DMA-Messungen zeigen im Vergleich zu den Ultraschallmessungen einen späteren Anstieg im Schubmodul. Dies liegt, wie schon im vorherigen Abschnitt erwähnt, an der Messfrequenz. Da die zeitliche Verschiebung teilweise sehr groß ist, könnte zusätzlich der Effekt durch unterschiedliche Lagerzeiten oder Probenvolumina (Exothermie) verstärkt worden sein. Dies konnte auch in Abschnitt 4.3.4 zwischen den NIR- und DSC-Messungen beobachtet werden.

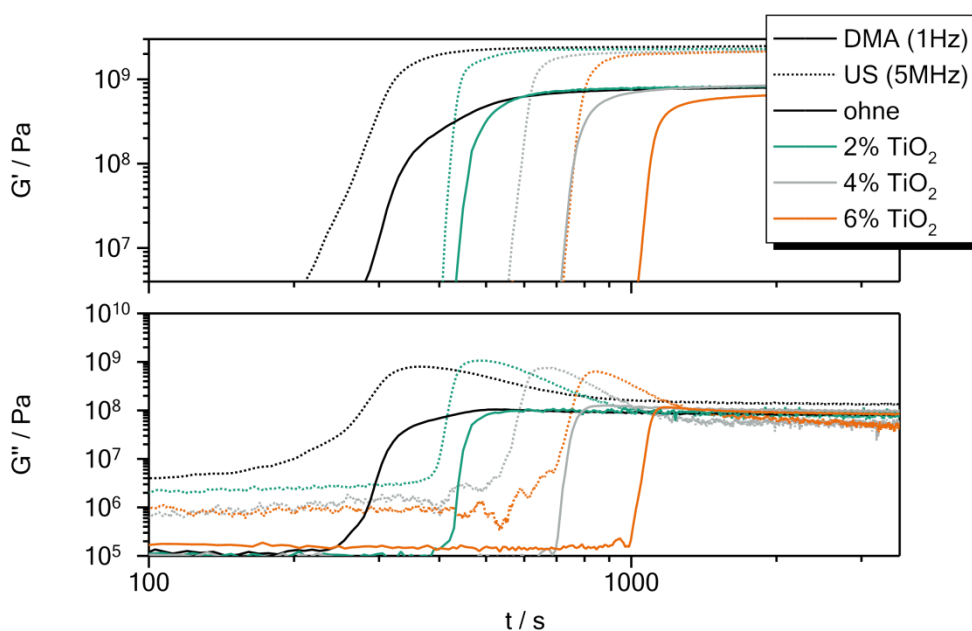


Abbildung 4-61: Zeitlicher Verlauf des Schubmoduls während der Härtung bei 23 °C für verschiedene Massenanteile an Titandioxid als Füllstoff aus DMA- und Ultraschallmessungen. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,5 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,44 \mu\text{mol/g}$ .

In Abbildung 4-62 ist der Schubmodul aus den Ultraschallmessungen gegen den Umsatz aus der kombinierten Messung (siehe Abschnitt 3.3.7) zu sehen. Hier zeigt sich, dass die

Reaktionsmischungen mit Titandioxid im Vergleich zur ungefüllten Reaktionsmischung erst bei einem höheren Umsatz einen Anstieg im Modul zeigen. Es könnte sein, dass die Füllstoffpartikel die Ausbildung eines Netzwerkes behindern, sodass dieses erst bei höheren Umsätzen gebildet wird. Die Kurvenform ändert sich mit verschiedenem Massenanteil an Titandioxid kaum. Im Anhang auf Seite 182 in Abbildung 6-58 ist der zeitabhängige Longitudinalwellenmodul aus den Ultraschallmessungen für die Zusammensetzungen gefüllt mit Titandioxid zu sehen. Diese zeigen qualitativ die gleichen Ergebnisse, wie die Schubmodulkurven.

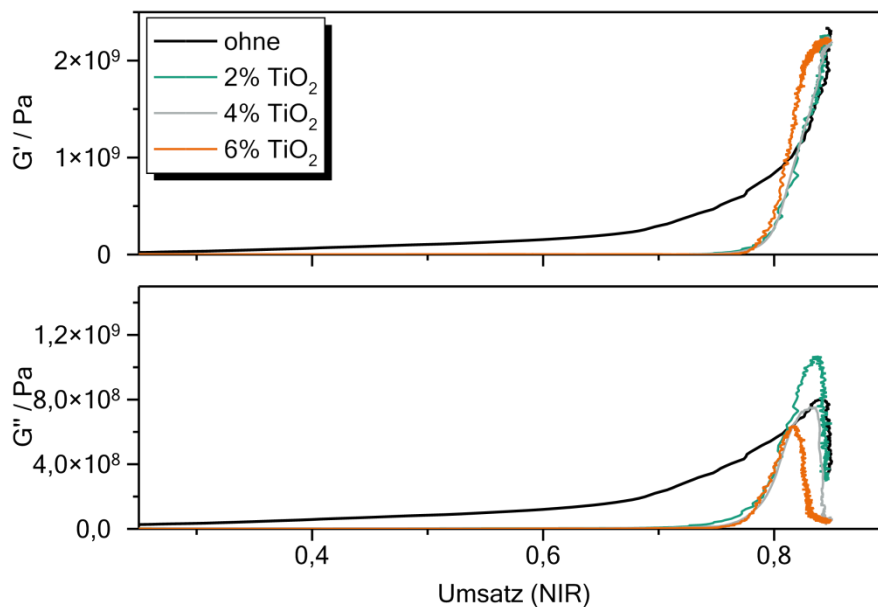


Abbildung 4-62: Schubmodul aus den US-Messungen (oben der Real- und unten der Imaginärteil) als Funktion des Umsatzes (NIR-Messungen, FTIR-ATR-korrigiert) für verschiedene Massenanteile an Titandioxid bei einer Härtungstemperatur von 23 °C und die Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,5 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,44 \mu\text{mol/g}$ .

In Abbildung 4-63 ist der Schubmodul aus den DMA-Messungen und den Ultraschallmessungen für mit Quarzsand gefüllte Reaktionsmischungen zu sehen. Bei den Modulkurven mit Quarzsand zeigt sich deutlich ein größerer Modulwert nach der Härtung. Dieser nimmt mit zunehmendem Massenanteil an Quarzsand erwartungsgemäß zu. Hier liegt der Füllstoffanteil deutlich höher als bei den Zusammensetzungen mit Titandioxid. Der Verlauf der Kurven ist im Vergleich zu der ungefüllten Zusammensetzung deutlich steiler. Der Anstieg findet außerdem etwas später statt. Der Longitudinalwellenmodul aus den US-Messungen (Abbildung 6-59 im Anhang auf Seite 183) zeigt qualitativ den gleichen Verlauf wie der Schubmodul. Zusätzlich lässt sich mit steigendem Füllstoffanteil ein größerer Wert

des Longitudinalwellenmoduls vor der Härtung beobachten. Dies ist im Schubmodul aufgrund der niedrigen Auflösung der US-Messungen nicht sichtbar. Sowohl beim Schub- als auch beim Longitudinalwellenmodul konnte aufgrund des Phasenauflösungseffektes<sup>[65]</sup>, der durch Mehrfachstreuung an inhomogenen Proben in den Ultraschallmessungen auftreten kann, kein Verlustmodul bestimmt werden.

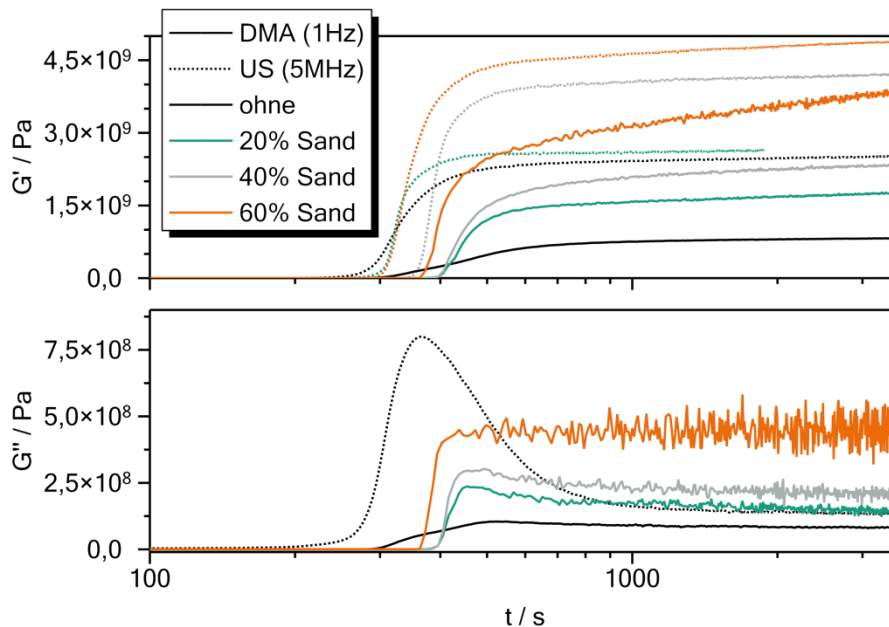


Abbildung 4-63: Verlauf des Schubmoduls während der Härtung bei 23 °C für Zusammensetzungen mit verschiedenen Massenanteilen an Quarzsand aus den DMA- und Ultraschallmessungen. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=58,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,1 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,42 \mu\text{mol/g}$ .

Die Reaktionsmischungen mit verschiedenen Massenanteilen an Glaskugeln als Füllstoff zeigen sowohl in den DMA-Messungen, als auch in den Ultraschallmessungen (Abbildung 4-64) ein ähnliches Verhalten wie die Reaktionsmischungen mit Quarzsand. Hier ergab sich bei den Ultraschallmessungen ein weiteres Problem. Durch die Reaktionsschwindung des Methacrylatharzes zwischen den Glaskugeln mit enger Größenverteilung lösten sich die Proben von der US-Messzelle, sodass der Spätverlauf der Härtung nicht mehr auswertbar war. Im Anhang ist der zeitliche Longitudinalwellenmodul in Abbildung 6-59 auf Seite 183 zu sehen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Füllstoff zu einer Erhöhung der Modulwerte der Reaktionsmischung, sowohl im nicht gehärteten als auch im gehärteten Zustand, führt. Generell ist die Ultraschallmessung für gefüllte Reaktionsmischungen aufgrund des Phasenauflösungseffektes<sup>[65]</sup> schlecht geeignet, da der Verlustanteil nicht ausgewertet werden kann und auch der Fehler im Speichermodul hierdurch größer wird. Da



bei den Reaktionsmischungen mit Quarzsand und Glaskugeln zusätzlich die NIR-Spektren nur bedingt auswertbar waren (Abschnitt 4.3.4), wurde auf die Darstellung des Schubmoduls gegen den Umsatz verzichtet.

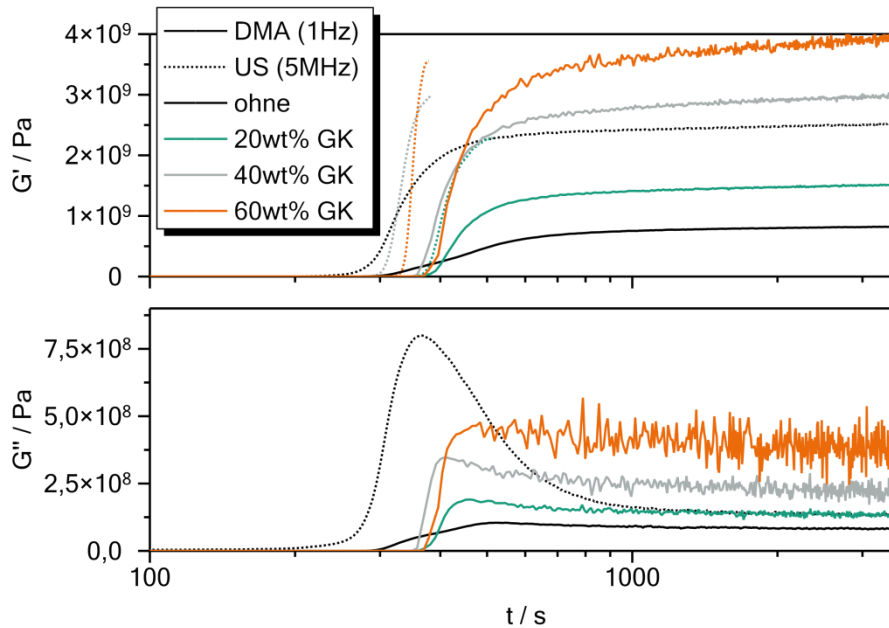


Abbildung 4-64: Verlauf des Schubmoduls während der Härtung bei 23 °C für Reaktionsmischungen mit verschiedenen Massenanteilen an Glaskugeln aus den DMA- und Ultraschallmessungen. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,0 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,44 \mu\text{mol/g}$ .

#### 4.6.4. Modellierung der mechanischen Eigenschaften

Unter der Voraussetzung, dass sich während der Härtung nur die Relaxationszeit  $\tau_{HN}$  verändert, können die Modul-Umsatz-Kurven mit einer HN-Funktion beschrieben werden, in der die Relaxationszeit  $\tau_{HN}$  eine Funktion des Umsatzes  $U$  ist (Gleichung 80).

$$G^*(\omega, U) = G_\infty - \frac{G_\infty - G_0}{(1 + (i\omega\tau_{HN}(U))^\alpha)^\gamma} \quad (80)$$

Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich die frequenzabhängige Modulkurve während der Härtung in der Frequenzdomäne zu niedrigeren Frequenzen verschiebt. Der Relaxationsprozess ist hierbei an die Glasübergangstemperatur gekoppelt. Diese ändert sich während der Härtung der Ausgangsmischung (37,5 % HPMA und 62,5 % HEMATMDI) von etwa -46 °C auf etwa 100 °C. Bei den Reaktionsmischungen mit unterschiedlichen

Massenanteilen an HPMA wurde die Glasübergangstemperatur aus den Massenanteil des HPMA,  $w(HPMA)$  im Reaktionsharz näherungsweise mit Gleichung 81 bestimmt.

$$T_{G,0} = w(HPMA) \cdot T_{G,HPMA} + (1 - w(HPMA)) \cdot T_{G,HEMATMDI} \quad (81)$$

Mit der Vogel-Fulcher-Funktion konnten im Abschnitt 4.2.1 bzw. im Abschnitt 4.2.2 die materialspezifischen Parameter  $B$  und  $C_2$  ermittelt werden. Die Relaxationszeit  $\tau$  kann über die VF-Funktion nach Gleichung 82 berechnet werden, wobei die Vogel- bzw. Glasübergangstemperatur vom Umsatz abhängen.

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \frac{B}{T_{cure} - T_{VF}(U)} = \ln(\tau_0) + \frac{B}{T_{cure} - T_G(U) + C_2} \quad (82)$$

Der umsatzabhängige Verlauf der Glasübergangstemperatur wird vielfach mit der DiBenedetto-Funktion (Gleichung 83) beschrieben, wobei der Parameter  $\lambda$  so gewählt wird, dass der Kurvenverlauf die Messdaten gut widerspiegelt.

$$T_G(U) = \frac{\lambda U \cdot (T_{G,1} - T_{G,0})}{1 - (1 - \lambda) \cdot U} + T_{G,0} \quad (83)$$

Wie der Vergleich zwischen der Ausgangsmischung der Monomere und der gehärteten Proben in Abschnitt 4.1 und Abschnitt 4.2 zeigt, ändern sich die Breite- und Asymmetrieparameter der HN-Funktion auch während der Härtung. Dies wird vernachlässigt und für die Kurvenanpassung werden feste Breite- und Asymmetrieparameter angenommen. Dabei wurde für die VF-Gleichung die Parameter aus den Masterkurven in Abschnitt 4.2.1 und Abschnitt 4.2.2 verwendet und mit Hilfe der Software Altaxo<sup>[62]</sup> die Kurvenanpassung durchgeführt.

In Abbildung 4-65 sind die Messdaten aus der kombinierten Messung von NIR und Ultraschall für Reaktionsmischungen mit verschiedenen Massenanteil an HPMA im Vergleich zu der Modellierung zu sehen. Die verwendeten Parameter für die Modellierung sind in Tabelle 4-26 aufgeführt. Die Kurvenanpassung liefert trotz der genannten Näherungen gute Ergebnisse. Die Parameter liegen in den Größenordnungen, die auch für die gehärteten Proben ermittelt wurden (siehe Abschnitt 4.2.1). Allerdings zeigt  $C_2$  bei einem Massenanteil von 100 % HPMA

eine große Abweichung im Vergleich zum Wert aus Abschnitt 4.2.1. Hier entsteht kein Netzwerk während der Härtung. Die verschiedenen Reaktionsmischungen haben eine verschiedene Viskosität und verschiedene Glasübergangstemperaturen, sowohl als Reaktionsmischung als auch nach der Härtung (siehe Abschnitt 4.1.1 und Abschnitt 4.2.1). Dies äußert sich bei den Parametern in Tabelle 4-26 vor allem in den Modulwerten bei sehr hohen bzw. sehr niedrigen Frequenzen  $G_\infty$  und  $G_0$  aber auch im Asymmetrieparameter  $\gamma$ .

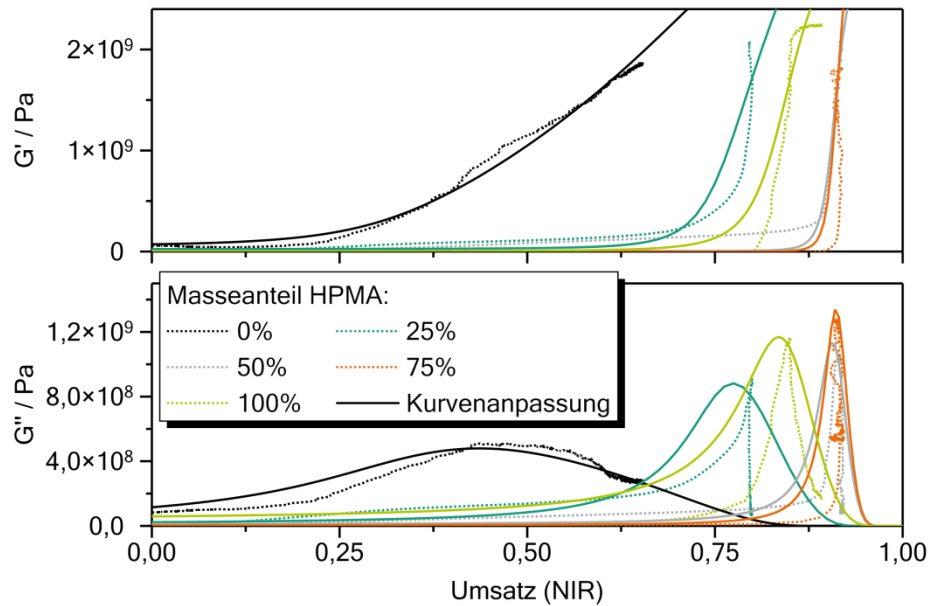


Abbildung 4-65: Vergleich von Modell und US-Messdaten des Schubmoduls bei 5 MHz (oben der Real- und unten der Imaginärteil) als Funktion des Umsatzes (FTIR-ATR korrigiert) für die Reaktionsmischungen mit verschiedenen Massenanteilen an HPMA. Härtungstemperatur: 23 °C,  $c(\text{BPO})=43,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=84,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=4,29 \mu\text{mol/g}$ .

Tabelle 4-26: Parameter für die Modellierung der umsatzabhängigen Schubmodulkurven für Zusammensetzungen mit verschiedener Massenanteil an HPMA (siehe Abbildung 4-65).

w(HPMA)	0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
$\tau_0 / \text{s}^{-1}$	$1,79 \cdot 10^{-13}$	$4,95 \cdot 10^{-14}$	$4,90 \cdot 10^{-14}$	$9,13 \cdot 10^{-14}$	$3,62 \cdot 10^{-15}$
B / K	1216	1206	1166	1016	1100
$C_2 / \text{K}$	55	59	58	61	28
$G_\infty / \text{Pa}$	$3,12 \cdot 10^9$	$3,39 \cdot 10^9$	$2,82 \cdot 10^9$	$3,44 \cdot 10^9$	$3,00 \cdot 10^9$
$G_0 / \text{Pa}$	$5,46 \cdot 10^7$	$2,28 \cdot 10^7$	$4,70 \cdot 10^6$	$3,08 \cdot 10^4$	1
$T_{G,0} / \text{K}$	238,15	225,65	213,15	200,65	188,15
$T_{G,1} / \text{K}$	389,75	383,95	379,95	370,75	361,95
$\alpha$	1	0,95	1	1	1
$\gamma$	0,15	0,33	0,64	0,60	0,59
$\lambda$	0,24	0,12	0,05	0,09	0,12

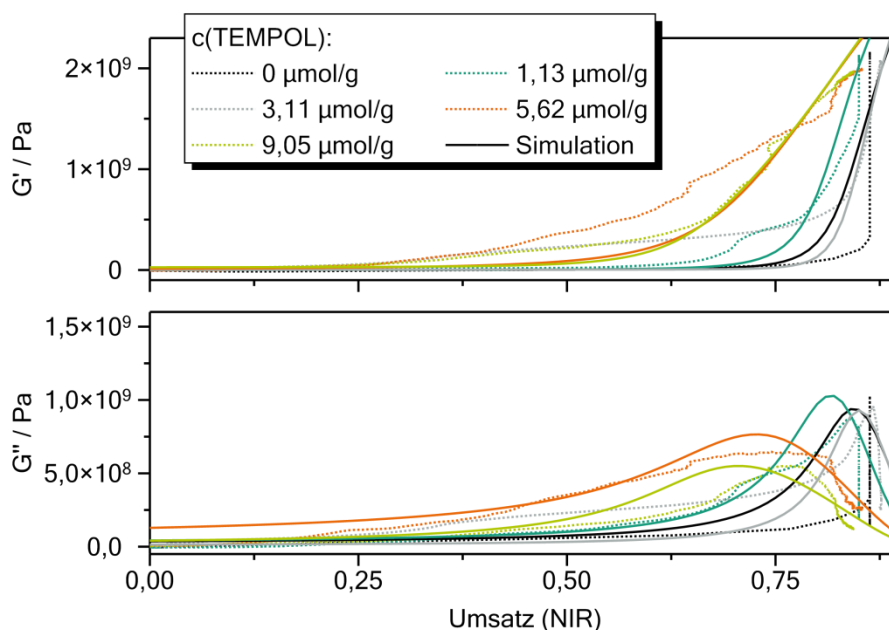


Abbildung 4-66: Vergleich von Modell und US-Messdaten des Schubmoduls bei 5 MHz (oben Real- und unten Imaginärteil) für Reaktionsmischungen mit verschiedenen Inhibitorkonzentrationen als Funktion des Umsatzes (FTIR-ATR korrigiert). Härtungstemperatur: 23 °C, Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=32,3 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=34,6 \mu\text{mol/g}$ .

Tabelle 4-27: Parameter für die Modellierung der Umsatzabhängigen Schubmodulkurven für Reaktionsmischungen mit verschiedener Inhibitorkonzentration (siehe Abbildung 4-66).

c(TEMPOL)	0 $\mu\text{mol/g}$	1,13 $\mu\text{mol/g}$	3,11 $\mu\text{mol/g}$	5,62 $\mu\text{mol/g}$	9,05 $\mu\text{mol/g}$
$\tau_0 / \text{s}^{-1}$	$9,95 \cdot 10^{-14}$	$1,00 \cdot 10^{-13}$	$5,03 \cdot 10^{-14}$	$4,50 \cdot 10^{-13}$	$2,32 \cdot 10^{-13}$
B / K	1100	1100	1075	1111	1111
$C_2 / \text{K}$	50	50	50	50	50
$G_\infty / \text{Pa}$	$3,00 \cdot 10^9$	$3,00 \cdot 10^9$	$3,12 \cdot 10^9$	$2,85 \cdot 10^9$	$2,87 \cdot 10^9$
$G_0 / \text{Pa}$	$3,53 \cdot 10^5$	$3,53 \cdot 10^5$	$3,423,53 \cdot 10^5$	$7,523,53 \cdot 10^5$	$2,563,53 \cdot 10^5$
$T_{G,0} / \text{K}$	226,15	226,15	226,15	226,15	226,15
$T_{G,1} / \text{K}$	373,15	373,15	373,15	373,15	373,15
$\alpha$	1	1	1	1	1
$\gamma$	0,41	0,48	0,37	0,32	0,19
$\lambda$	0,06	0,08	0,08	0,09	0,14

Für die Reaktionsmischungen der Ausgangsmischung (37,5 % HPMA und 62,5 % HEMTMDI) mit verschiedener Inhibitorkonzentration (siehe Abschnitt 4.6.2) wurde analog vorgegangen. Der Vergleich der modellierten Schubmodulkurven als Funktion des Umsatzes sind in Abbildung 4-66 zu sehen. Die Messdaten werden durch das Modell gut wiedergegeben. Die Parameter, welche in Tabelle 4-27 zu finden sind, liegen fast alle in einer ähnlichen Größenordnung. Vor allem der Asymmetrieparameter  $\gamma$  und der Parameter  $\lambda$  aus der

DiBenedetto-Funktion zeigen signifikante Unterschiede. Dies liegt an der tendenziell inhomogeneren Netzwerkstruktur bei Reaktionsmischungen mit großer InhibitorKonzentration.

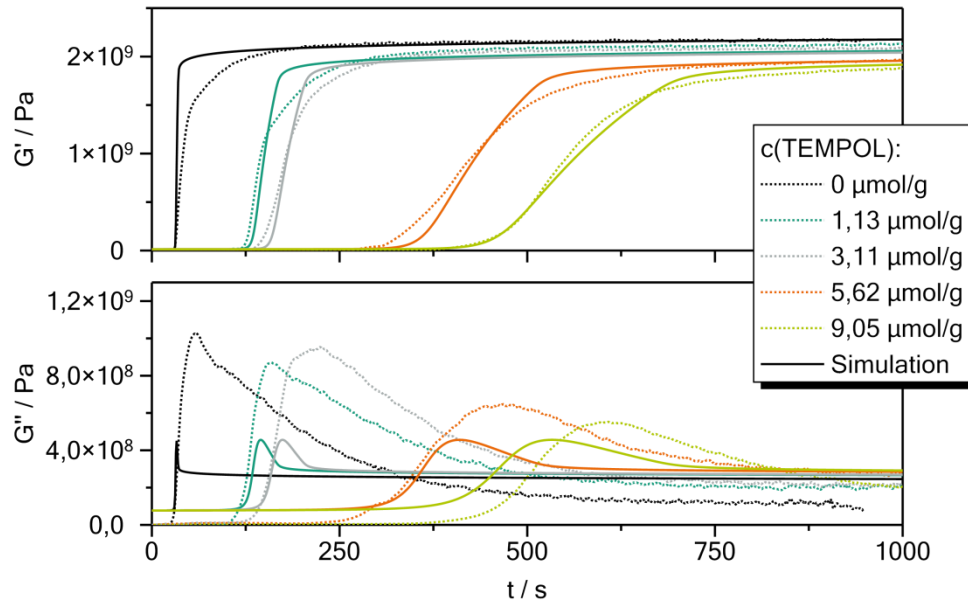


Abbildung 4-67: Vergleich von US-Messdaten und der Modellierung des Schubmoduls bei 5 MHz (oben Real- und unten Imaginärteil) für Reaktionsmischungen mit verschiedenen InhibitorKonzentrationen als Funktion der Zeit. Härtungstemperatur: 23 °C, Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=32,3 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=34,6 \mu\text{mol/g}$ .

Ausgehend von den bisherigen Ergebnissen, bei denen die InhibitorKonzentration nur geringe Auswirkungen auf den Härtungsverlauf im Schubmodul aufweist, wird das gezeigte Modell für den zeitabhängigen Schubmodul während der Härtung erweitert. Hierfür wird das in Abschnitt 4.4.2 vorgestellte empirische Modell für die Reaktionskinetik zur Beschreibung des Umsatzes verwendet werden. Für das mechanische Modell wird dann ausgehend von der DiBenedetto-Funktion (Gleichung 83), der Vogel-Fulcher-Funktion (Gleichung 82) und der Havriliak-Negami-Funktion (Gleichung 80) für alle Reaktionsmischungen derselbe Parametersatz verwendet. Für die Parameter im Modell der empirischen Reaktionskinetik werden die Werte aus Tabelle 4-19 und Tabelle 4-20 auf Seite 109 für die verwendeten Zusammensetzungen mit  $c(\text{BPO})=32,3 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=34,6 \mu\text{mol/g}$  verwendet. Dabei wurde die Kurvenanpassung an allen fünf Zusammensetzungen gleichzeitig mit der Software Altaxo<sup>[62]</sup> durchgeführt. Hier wurde auch die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  aus dem Modell der empirischen Reaktionskinetik mit angepasst. In Abbildung 4-67 sind die Schubmodulkurven aus den Ultraschallmessungen (5 MHz) zusammen mit den simulierten

Kurven zu sehen. Angesichts der Näherungen, die vor allem im Modell für die mechanischen Eigenschaften liegen, wird der Realteil des Schubmoduls gut wiedergegeben. Im Imaginärteil sind die Abweichungen vor allem bei den Zusammensetzungen mit niedriger InhibitorKonzentration größer.

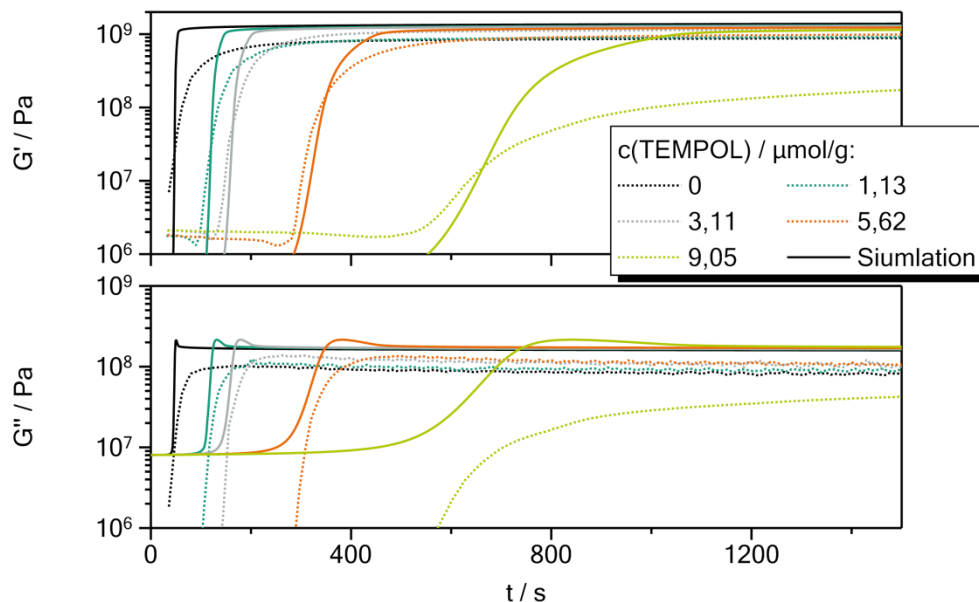


Abbildung 4-68: Vergleich von DMA-Messdaten und Modellierung des Schubmoduls bei 1 Hz (oben Real- und unten Imaginärteil) für Reaktionsmischungen mit verschiedenen InhibitorKonzentrationen als Funktion der Zeit. Härtungstemperatur: 23 °C, Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=32,3 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=34,6 \mu\text{mol/g}$ .

In Abbildung 4-68 wurde das gleiche Vorgehen wie in Abbildung 4-67 an den Schubmodulkurven aus den DMA-Messungen (1 Hz) im Silikonschlauch durchgeführt. Auch hier ist der Realteil des Schubmoduls durch die Simulation trotz der Näherungen gut wiedergegeben. Den Anfangsbereich, welcher durch den Silikonschlauch verfälscht ist (siehe Abschnitt 3.3.5), ist dabei außer Acht zu lassen. Im Imaginärteil ist die Abweichung insgesamt größer. Es ist davon auszugehen, dass hier die Ursache der störende Effekt vom Silikonschlauch ist.

Die Parameter für die Simulationen sind in Tabelle 4-28 (für das mechanische Modell) und in Tabelle 4-29 (für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$ ) zu finden. Die Parameter für die empirische Reaktionskinetik sind in Tabelle 4-19 und Tabelle 4-20 auf Seite 109 zu finden. Diese wurden übernommen und nicht angepasst. Die Parameter für die Modellierung der mechanischen Eigenschaften sind sowohl für die Ultraschallmessungen als auch für die DMA-Messungen in ähnlichen Größenordnungen. Zusätzlich liegen sie im gleichen Bereich, wie

auch im vorherigen Abschnitt bzw. bei den Modellanpassungen in Abschnitt 4.1.1 und Abschnitt 4.2.2. Größere Abweichungen zeigt nur die Relaxationszeit  $\tau_0$  aus der Kurvenanpassung der DMA-Daten (Abbildung 4-68). Diese ist im Vergleich zu den Ultraschallmessungen und den erhaltenen Werten aus den Masterkurven (siehe Abschnitt 4.1.1 und Abschnitt 4.2.2) viel größer. Der niedrige Wert für den Modul bei sehr kleinen Frequenzen  $G_0$  bei den DMA-Parametern ist auf den Silikonschlauch, welcher die Anfangswerte verfälscht, zurückzuführen. Die Werte für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  liegen im Bereich, der auch in Abschnitt 4.4.2 ermittelt wurde.

Tabelle 4-28: Parameter für die Simulation der Schubmodulkurven in Abbildung 4-67 (Ultraschall) und Abbildung 4-68 (DMA) für das mechanische Modell.

	US (5 MHz)	DMA (1 Hz)
$\tau_0 / \text{s}$	$3,93 \cdot 10^{-13}$	$3,50 \cdot 10^{-7}$
$B / \text{K}$	1288	1200
$C_2 / \text{K}$	63	50
$G_\infty / \text{Pa}$	$3,55 \cdot 10^9$	$3,70 \cdot 10^9$
$G_0 / \text{Pa}$	$4,80 \cdot 10^6$	$1,40 \cdot 10^4$
$T_{G,0} / \text{K}$	226,15	
$T_{G,1} / \text{K}$	373,15	
$\alpha$	1	0,99
$\gamma$	0,11	0,04
$\lambda$	0,13	0,14

Tabelle 4-29: Parameter für die Simulation der der Schubmodulkurven in Abbildung 4-67 (Ultraschall) und Abbildung 4-68 (DMA) für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$ .

c(TEMPOL)	US (5 MHz)	DMA (1 Hz)
0 $\mu\text{mol/g}$	$5,2499 \text{ s}^{-1}$	$2,3458 \text{ s}^{-1}$
1,13 $\mu\text{mol/g}$	$0,5447 \text{ s}^{-1}$	$0,6264 \text{ s}^{-1}$
3,11 $\mu\text{mol/g}$	$0,4089 \text{ s}^{-1}$	$0,4163 \text{ s}^{-1}$
5,62 $\mu\text{mol/g}$	$0,1167 \text{ s}^{-1}$	$0,1397 \text{ s}^{-1}$
9,05 $\mu\text{mol/g}$	$0,0801 \text{ s}^{-1}$	$0,0468 \text{ s}^{-1}$

#### 4.6.5. Elektrische bzw. Dielektrische Eigenschaften

Wie in Abschnitt 3.3.6 und Abschnitt 2.3.3 beschrieben, kann die Härtungsreaktion auch mit Hilfe der dielektrischen Relaxationsspektroskopie verfolgt werden. In Abbildung 4-69 ist der zeitliche Verlauf aus der Dielektrischen Relaxationsspektroskopie für Reaktionsmischungen

mit unterschiedlicher InhibitorKonzentration (und einer Initiatorkonzentration von  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=34,1 \mu\text{mol/g}$ ) während der Härtung zu sehen. Es ist der Real- und Imaginärteil der Permittivität  $\epsilon$ , sowie den Realteil der Leitfähigkeit  $\sigma$  als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen. Dabei sind exemplarisch die Kurven für eine Frequenz von 10 KHz und 100 KHz dargestellt.

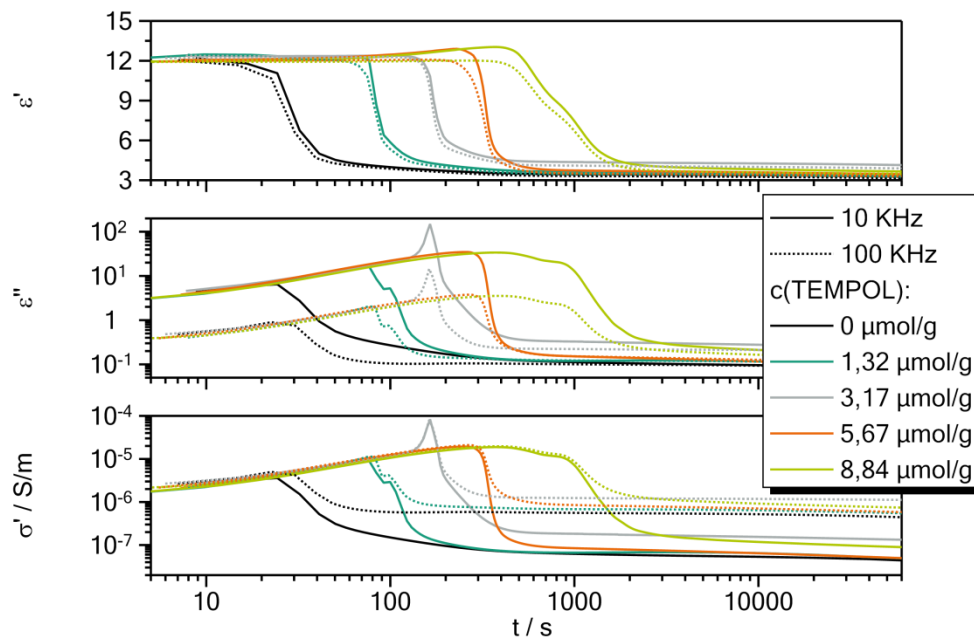


Abbildung 4-69: Zeitlicher Verlauf der Permittivität (oben Real- und in der Mitte Imaginärteil) und der Leitfähigkeit (Realteil, unten) für Reaktionsmischungen mit verschiedener InhibitorKonzentration. Härtungstemperatur: 23 °C, Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=34,1 \mu\text{mol/g}$ .

Während der Härtung nimmt der Realteil der Permittivität von 12 auf etwa 3 ab. Im Imaginärteil ist das Maximum der Hauptrelaxation durch die Vitrifizierung bei den meisten Messungen nicht erkennbar, da der Vorgang zu schnell stattfindet und zusätzlich durch die anfängliche elektrische Leitfähigkeit überlagert wird (siehe Abschnitt 2.3.3, Abschnitt 4.1.2 und Abschnitt 4.2.4). Die elektrische Leitfähigkeit zeigt einen deutlichen Anstieg, bevor sie Abfällt. Dieser kommt durch die Reaktion von BPO mit DMT zustande, bei der Ionen entstehen (siehe Abbildung 2-2 in Abschnitt 2.1.3). Der reaktionsgetriebene Glasübergang ist Frequenzabhängig und in Abbildung 4-69 ist zu erkennen, dass die Permittivität bei 100 KHz früher fällt, als bei 10 KHz.

Analog zur mechanischen Modellierung wurden auch die Messdaten in Abbildung 4-69 aus den DRS-Messungen mit einer Havriliak-Negami-Funktion (Gleichung 84) simuliert.



$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon} = \frac{1}{(1 + (i\omega\tau_{HN}(U))^\alpha)^\nu} \quad (84)$$

Dabei werden für die Beschreibung der Relaxationszeit  $\tau$  (Gleichung 82 in Abschnitt 4.6.4) die Parameter aus der Vogel-Fulcher-Funktion in Abschnitt 4.1.2 und in Abschnitt 4.2.4 als Ausgangsparameter verwendet. Für die umsatzabhängige Vogel- bzw. Glasübergangstemperatur wird die DiBenedetto-Funktion (Gleichung 83 in Abschnitt 4.6.4) verwendet. Hier wurde der Parameter  $\lambda$  so gewählt, dass die Messdaten gut beschrieben werden. Analog zur mechanischen Modellierung, wurde zur zeitabhängigen Beschreibung des Umsatzes das empirische Modell für die Reaktionskinetik verwendet (Abschnitt 4.4.2).

Da der Imaginärteil der Permittivität und die Leitfähigkeit nicht trennbar sind (siehe Gleichung 35 in Abschnitt 2.3.3), ist eine Beschreibung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit und damit des Umsatzes nötig. Hierfür wurde eine VF-Funktion zur Beschreibung der Leitfähigkeit verwendet (Gleichung 85).

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) + \frac{-B_L}{T_{cure} - T_{VF,L}} \quad (85)$$

Für die VF-Funktion zur Beschreibung der Leitfähigkeit wurden die Parameter aus Abschnitt 4.1.2 in Abbildung 4-6 und aus Abschnitt 4.2.4 in Abbildung 4-22 verwendet. Diese wurden an die Messdaten aus Abbildung 4-69 angepasst. In Abbildung 4-70 bis Abbildung 4-72 sind die Messdaten im Vergleich zur Simulation dargestellt. Der Realteil der Permittivität wird mit der Modellierung für alle Frequenzen unter Berücksichtigung der Näherungen, die verwendet wurden, gut beschrieben. Für die Messdaten, die bei einer Frequenz von 10 KHz aufgenommen wurden, zeigt die Simulation auch im Imaginärteil der Permittivität und in der Leitfähigkeit eine gute Übereinstimmung zu den Messdaten. Da der Anstieg der Leitfähigkeit durch die Ionenerzeugung während der Initiierungsreaktion (siehe Abbildung 2-2 in Abschnitt 2.1.3) nicht berücksichtigt wird, weicht der Imaginärteil der Permittivität und die Leitfähigkeit in den modellierten Kurven stärker von der Messung ab.

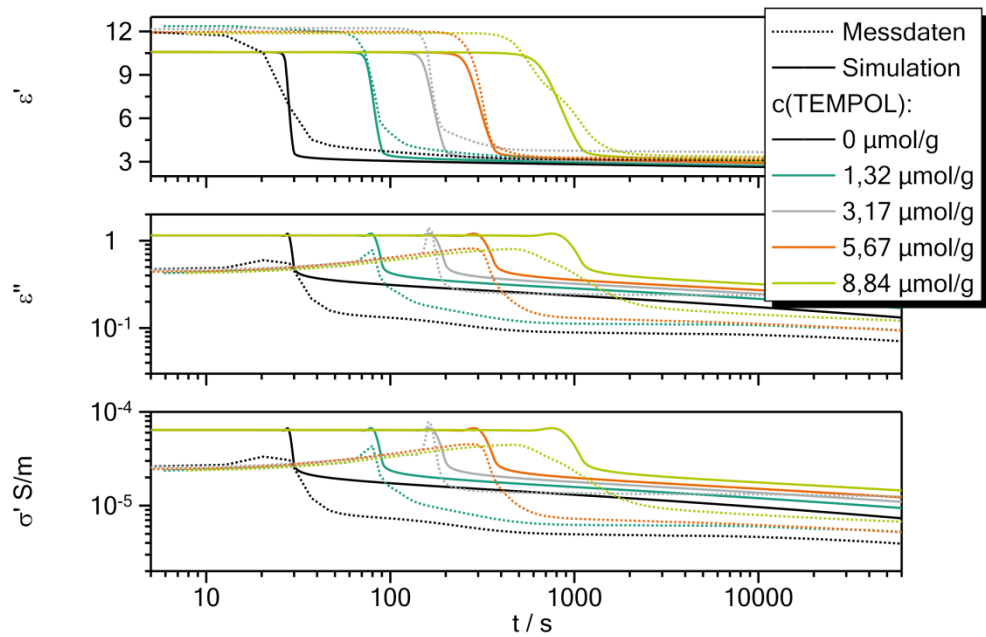


Abbildung 4-70: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Permittivität (oben Real- und in der Mitte Imaginärteil) und der Leitfähigkeit (Realteil, unten) für Reaktionsmischungen mit verschiedener Inhibitorkonzentration bei einer Frequenz von 1 MHz. Härtungstemperatur: 23 °C, Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=34,1 \mu\text{mol/g}$ .

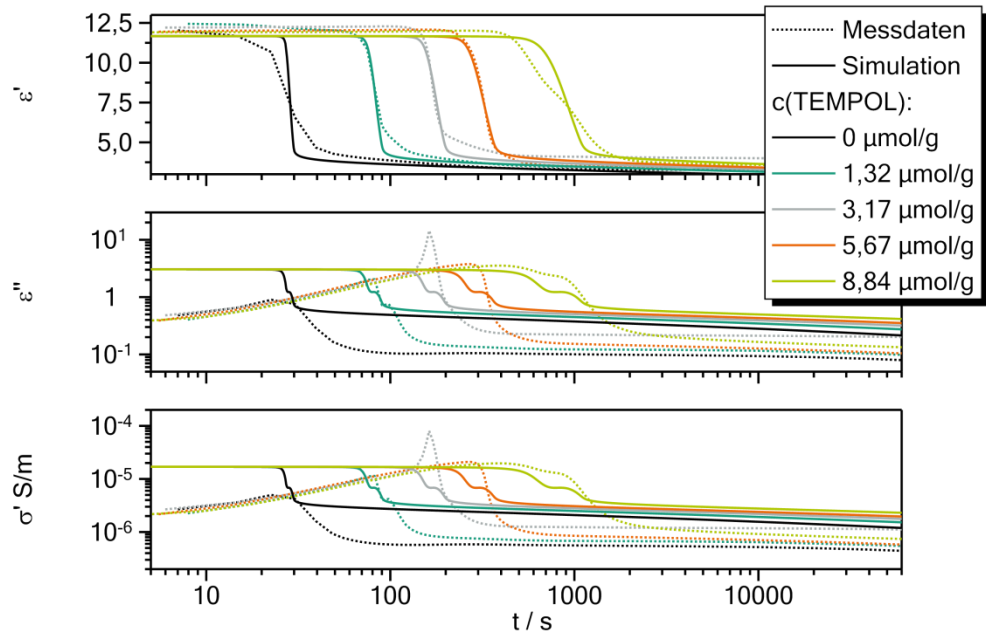


Abbildung 4-71: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Permittivität (oben Real- und in der Mitte Imaginärteil) und der Leitfähigkeit (Realteil, unten) für Reaktionsmischungen mit verschiedener Inhibitorkonzentration bei einer Frequenz von 100 KHz. Härtungstemperatur: 23 °C, Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=34,1 \mu\text{mol/g}$ .

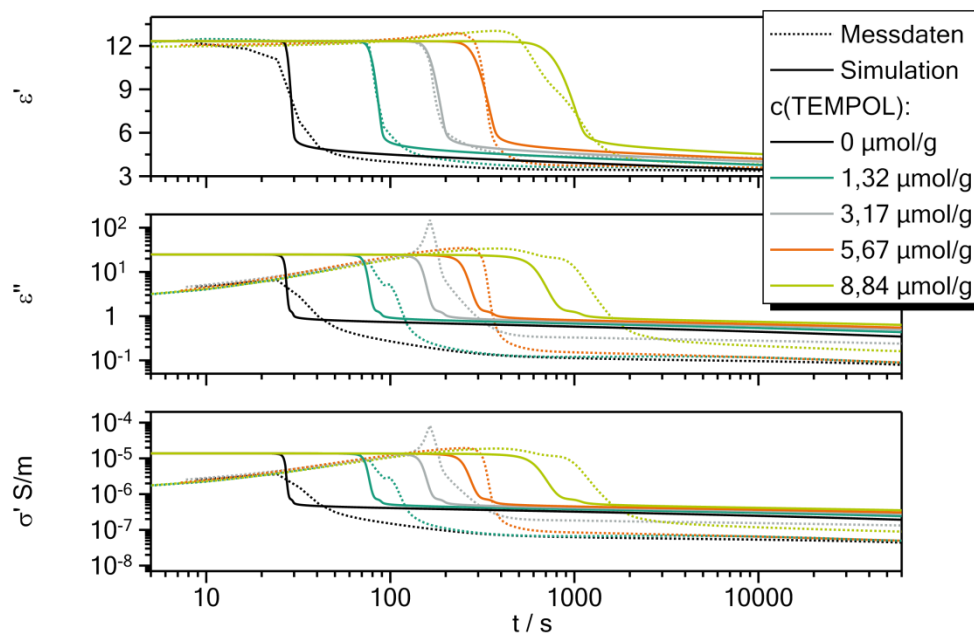


Abbildung 4-72: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Permittivität (oben Real- und in der Mitte Imaginärteil) und der Leitfähigkeit (Realteil, unten) für Reaktionsmischungen mit verschiedener Inhibitorkonzentration bei einer Frequenz von 10 KHz. Härtingstemperatur: 23 °C, Konzentrationen der Reaktivzusätze: c(BPO)=31,9 µmol/g und c(DMT)=34,1 µmol/g.

Tabelle 4-30: Parameter für die dielektrischen Modellierung in Abbildung 4-70 bis Abbildung 4-72.

DRS	
$\tau_0 / s$	$4,70 \cdot 10^{-13}$
$B / K$	1203
$C_2 / K$	50
$\epsilon_\infty$	2,15
$\Delta\epsilon$	10,91
$T_{G,0} / K$	226,15
$T_{G,1} / K$	373,15
$\alpha$	0,305
$\gamma$	0,717
$\lambda$	0,146
$\sigma_0 / S/m$	0,108
$B_\sigma / K$	-1198
$C_{2,\sigma} / K$	65

Die Parameter für die dielektrischen Modellierung der Simulationen (Abbildung 4-70 bis Abbildung 4-72) sind in Tabelle 4-30 zu sehen. Diese liegen im Bereich der Werte für die Ausgangsmischung (37,5 % HPMA und 62,5 % HEMATMDI, siehe Abschnitt 4.1.2) bzw. der gehärteten Probe (siehe Abschnitt 4.2.4). Durch die Näherungen sind die Breite- und Asymmetrieparameter der HN-Funktion so gewählt, dass sie die Messdaten am besten wieder

geben. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  für die jeweiligen Reaktionsmischungen sind in Tabelle 4-31 zu finden. Die anderen Parameter für die empirische Reaktionskinetik sind in Tabelle 4-19 und Tabelle 4-20 auf Seite 109 zu finden. Sie wurden übernommen und nicht mit angepasst.

Tabelle 4-31: Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  aus den Simulationen in Abbildung 4-70 bis Abbildung 4-72 für das empirische Modell für die Reaktionskinetik.

$c(\text{TEMPOL})$	$k_2$
$0 \mu\text{mol/g}$	$6,5817 \text{ s}^{-1}$
$1,32 \mu\text{mol/g}$	$1,2886 \text{ s}^{-1}$
$3,17 \mu\text{mol/g}$	$0,4281 \text{ s}^{-1}$
$5,67 \mu\text{mol/g}$	$0,1831 \text{ s}^{-1}$
$8,84 \mu\text{mol/g}$	$0,0436 \text{ s}^{-1}$

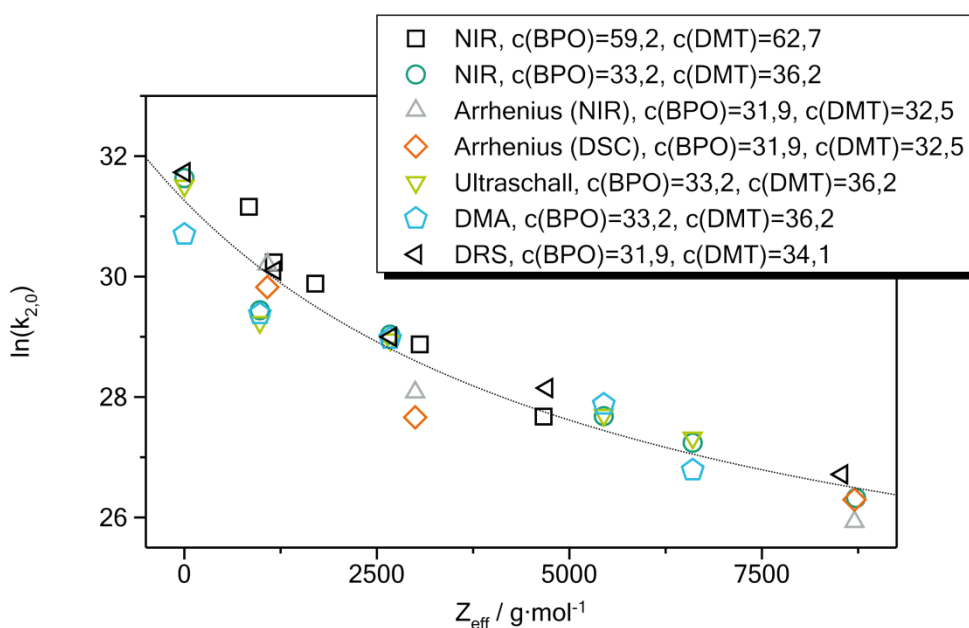


Abbildung 4-73: Logarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{2,0}$  gegen die effektive InhibitorKonzentration  $Z_{eff}$  aus allen Simulationen mit dem empirischen Modell für die Reaktionskinetik. Die Konzentrationen in der Legende sind in  $\mu\text{mol/g}$ .

In Abbildung 4-73 sind für alle Simulationen mit dem empirischen Modell der Reaktionskinetik die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{2,0}$  gegen die effektive InhibitorKonzentration  $Z_{eff}$  aufgetragen. Diese sind mit den Geschwindigkeitskonstanten aus der mechanischen und dielektrischen Simulation (siehe Tabelle 4-29 und Tabelle 4-31 ergänzt. Sie wurden zum Vergleich mit einer Aktivierungsenergie  $\Delta E_{A,2}$  von 73,493 kJ/mol

---

und der jeweiligen Härtungstemperatur in  $k_{2,0}$  umgerechnet (siehe Gleichung 73). Dabei ordnen sich auch die Geschwindigkeitskonstanten aus der mechanischen Modellierung (Abschnitt 4.6.4) und der dielektrischen Modellierung (dieser Abschnitt) in den Trend aus den Umsatzzeitkurven (siehe Abschnitt 4.4.2 auf Seite 106).

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit die Härtung anhand des mechanischen Moduls und der Permittivität verfolgt werden. Durch die kombinierte Messung von Ultraschall und NIR-Spektroskopie konnte der Modul in Abhängigkeit des Umsatzes betrachtet werden. Dieser konnten mit der Havriliak-Negami-, der Vogel-Fulcher- und der DiBenedetto-Gleichung beschrieben werden.<sup>[44-45, 48]</sup> Dabei zeigte sich, dass der Massenanteil an HPMA in den Reaktionsmischungen erwartungsgemäß Auswirkungen auf die Netzworkebildung und Parameter der verwendeten Modellgleichungen besitzt. Bei den Reaktionsmischungen mit verschiedener Inhibitorkonzentration zeigten sich nur kleinere Unterschiede, die vernachlässigbar sind. Unter dieser Annahme konnte mit Hilfe des empirischen Modells für die Reaktionskinetik (siehe Abschnitt 4.4.2) und den Modellgleichungen aus diesem Abschnitt (Havriliak-Negami, Vogel-Fulcher und DiBenedetto) der zeitliche Verlauf von Reaktionsmischungen mit unterschiedlicher Inhibitorkonzentration mit einem Parametersatz beschrieben werden.

---

## 5. Zusammenfassung

---

In dieser Arbeit konnten Messplätze zur Härungsverfolgung von Methacrylatharzen weiterentwickelt werden. Damit war es möglich, die Härtung von Methacrylatharzen anhand des chemischen Umsatzes, des mechanischen Moduls und der dielektrischen Permittivität zu verfolgen. Einen Schwerpunkt bildeten Untersuchungen zur Inhibierung durch einen gezielt zugesetzten Inhibitor sowie der Sauerstoffinhibierung auf die Härungsreaktion von thermisch härtenden Methacrylaten. Mit Hilfe der DSC und NIR-Spektroskopie konnte der chemische Umsatz während der Polymerisation verfolgt werden. Über die dynamisch mechanische Analyse und Ultraschallmessung wurde der mechanische Modul zeitabhängig während der Härtung verfolgt. Durch die Kombination der NIR-Spektroskopie und Ultraschallmessung war es außerdem möglich, an derselben Reaktionsmischung gleichzeitig den chemischen Umsatz und den mechanischen Modul zu verfolgen. So konnte der Modul auch in Abhängigkeit des Umsatzes dargestellt und interpretiert werden. Weiterhin konnte mit Hilfe der dielektrischen Relaxationsspektroskopie und Einwegmesszellen die komplexe Permittivität während der Härtung betrachtet werden.

Als Reaktionsharz wurde eine Zweikomponenten Beispielmischung aus dem bifunktionellen Methacrylat HEMTMDI und dem monofunktionellen Methacrylat HPMA verwendet. Diesen wurden Reaktivzusätzen (Initiator und Inhibitor) in verschiedenen Konzentrationen zugesetzt. Weiterhin wurden die Massenverhältnisse zwischen bi- und monofunktionellen Methacrylaten variiert. Zusätzlich wurden Untersuchungen zur Reaktionskinetik an gefüllten Reaktionsmischungen durchgeführt. Dabei wurde Titandioxid, Quarzsand und Glaskugeln als Füllmaterial verwendet.

Um Umsatz, Modul und Permittivität der Reaktionsmischungen mit geeigneten Modellen zeitlich zu beschreiben, war es zunächst nötig die Eigenschaften (z.B. das Relaxationsverhalten) der Monomeren und der Ausgangsmischungen ohne Reaktivzusätze zu charakterisieren. Dabei wurden die Glasübergangstemperaturen mit DSC- und dynamisch mechanischen Messungen bestimmt. Mit der Konstruktion von Masterkurven aus temperatur- und frequenzabhängigen dynamisch mechanischen Messungen konnten das mechanische Relaxationsverhalten über mehrere Dekaden erfasst und beschrieben werden. Aus der Anpassung der Messkurven wurden Parameter für eine folgende Modellierung der mechanischen Eigenschaften mit der Havriliak-Negami- und Vogel-Fulcher-Funktion erhalten. Mit der dielektrischen Relaxationsspektroskopie wurden für die Ausgangsmischung und eine

gehärtete Probe durch Kurvenanpassungen ebenfalls die Parameter für eine folgende Modellierung bestimmt.

Aus der zeitlichen Verfolgung des Umsatzes von Reaktionsmischungen mit verschiedenen Konzentrationen an Reaktivzusätzen (Initiator und Inhibitor) konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der Induktionszeit  $t_{IP}$  und der effektiven Inhibitorkonzentration

$Z_{eff} = \frac{c(TEMPOL)}{c(BPO) \cdot c(DMT)}$  gefunden werden (Abbildung 5-1).

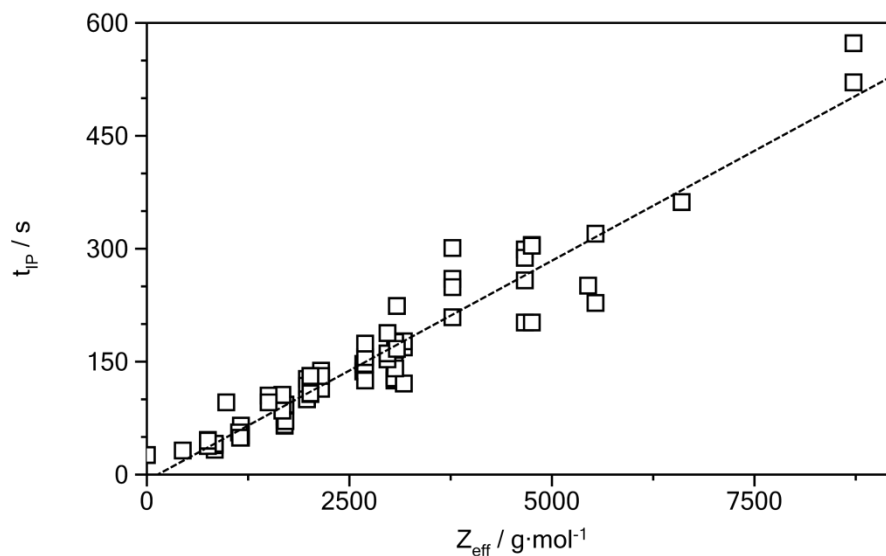


Abbildung 5-1: Abhängigkeit der Induktionszeit  $t_{IP}$  von der effektiven Inhibitorkonzentration  $Z_{eff}$  für Reaktionsmischungen mit 37,5 % HPMA und 62,5 % HEMATMDI.

Der Zusammenhang zwischen Induktionszeit  $t_{IP}$  und effektiver Inhibitorkonzentration  $Z_{eff}$  konnte aus einem vereinfachten mechanistischen Reaktionsmodell abgeleitet werden:

$t_{IP} = \frac{1}{2k_d} \cdot \frac{c_0(Z)}{c_0(A) \cdot c_0(I)} = \frac{1}{2k_d} \cdot Z_{eff}$ . Dabei ist  $k_d$  die Geschwindigkeitskonstante für die Initiierung.

Das vereinfachte mechanistische Modell zeigte dabei im Vergleich zu einem mechanistischen Modell von Achilias und Sideridou<sup>[30]</sup> keine signifikante Abweichung. Durch die Erweiterung des vereinfachten Modells mit einer eindimensionalen Sauerstoffdiffusion konnte die Schichtdicke an nicht reagiertem Methacrylatharz qualitativ beschrieben werden. Durch die große Streuung der experimentell ermittelten Schichtdicken war ein quantitativer Vergleich nicht möglich.

Aufgrund der Vielzahl von Parametern in den mechanistischen Reaktionsmodellen, die oft nicht alle bekannt sind, wurde ein empirisches Modell auf Basis einer Selbstbeschleunigenden

---

Reaktion nach Kamal und Sourour<sup>[24-25]</sup> getestet und erweitert. Dieses Modell diente als Grundlage, für die Modellierung der zeitabhängigen physikalischen Größen (Modul und Permittivität). Der Schubmodul konnte mit der Havriliak-Negami-, der Vogel-Fulcher- und der DiBenedetto-Funktion umsatzabhängig modelliert werden. Über das empirische Modell für die Reaktionskinetik konnten die physikalischen Größen schließlich als Funktion der Härtingszeit dargestellt werden. Trotz der starken Vereinfachung und vieler Annahmen für die Modellierungen, konnte der Verlauf der Härtung in den mechanischen und dielektrischen Messungen ausreichend gut beschrieben werden.

Zusammenfassend konnten durch die Kombination von Methodenentwicklung zur Verfolgung schneller Härtungsreaktionen, umfangreichen Messungen an Methacrylatharzen und der Anpassung zeitlicher Umsatzkurven Fortschritte beim Verständnis der Wirkung von Inhibitoren sowie der Sauerstoffinhibierung von thermisch härtenden Methacrylaten gewonnen werden. Diese konnten erfolgreich zur Simulation der zeitabhängigen physikalischen Größen während der Härtung angewendet werden.



## 6. Anhang

### 6.1. Verwendete Chemikalien und Stoffe

Tabelle 6-1: Übersicht der verwendeten Chemikalien.

Name	CAS-Nr.	M / g/mol	Charge	Hersteller
Benzoylperoxid	94-36-0	242,23	S6704441 339	Merck
4-Hydroxy-TEMPO (TEMPOL)	2226-96-2	172,24	BCBM3849V	Aldrich
Hydroxypropylmethacrylat Isomerengemisch	27813-02-1	144,17 144,17	S6196110 225 1033090903	Merck Evonik
HEMATMDI	72869-86-4	470,56	1230804014	Evonik
N,N-Dimethyl- <i>p</i> -toluidin	99-97-8	135,21	10173812	Alfa Aesar

Tabelle 6-2: Übersicht der verwendeten Füllstoffe.

Hersteller	Bezeichnung	Hauptbestandteile	$r_{\text{mittel}} / \text{m}$	$r_{\text{max}} / \text{m}$
Evonik	Aeroxide TiO <sub>2</sub> P25	TiO <sub>2</sub>	$2,10 \cdot 10^{-8}$	$4,50 \cdot 10^{-7}$
Quarzwerte HPF	Quarzsand G 38	Quarz, SiO <sub>2</sub>	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-4}$
Retsch	Mahlkugeln (Glaskugeln)	SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$
Wacker	HDK H18 (pyrogene Kieselsäure)	SiO <sub>2</sub>	-	-

### 6.2. Reaktionsmischungen und Konzentrationen

Tabelle 6-3: Konzentrationen der Reaktionsmischungen mit verschiedenen Masseanteilen an HPMA. Alle Werte in mmol/g bzw.  $Z_{\text{eff}}$  in g/mol.

Bezeichnung	HEMA-TMDI	HPMA	BPO	DMT	TEMPOL	$Z_{\text{eff}}$
0% HPMA	2,069	0	0,0419	0,0795	0,0040	1174,52
25% HPMA	1,552	1,690	0,0412	0,0820	0,0047	1403,06
37,5% HPMA	1,289	2,528	0,0319	0,0371	0,0032	2681,28
50% HPMA	1,035	3,382	0,0431	0,0743	0,0046	1439,47
75% HPMA	0,516	5,057	0,0442	0,0963	0,0041	961,62
100% HPMA	0	6,745	0,0437	0,0948	0,0042	1004,06

Tabelle 6-4: Konzentrationen der Reaktionsmischungen mit verschiedenen Konzentrationen an TEMPOL. Alle Werte in mmol/g bzw.  $Z_{eff}$  in g/mol.

Bezeichnung	HEMA-TMDI	HPMA	BPO	DMT	TEMPOL	$Z_{eff}$
1T1	1,290	2,528	0,0594	0,0619	0,0031	837,56
1T2	1,289	2,527	0,0594	0,0625	0,0043	1161,03
1T3	1,289	2,527	0,0588	0,0623	0,0062	1700,29
1T4	1,288	2,524	0,5911	0,0635	0,0115	3056,49
1T5	1,286	2,521	0,5911	0,0628	0,0173	4665,20
1T0	1,289	2,527	0,0601	0,0663	0	0
1T05	1,289	2,527	0,0605	0,0643	0,0017	442,84
1T1	1,289	2,526	0,0595	0,0675	0,0030	753,10
1T2	1,289	2,526	0,0592	0,0669	0,0045	1137,84
1T3	1,289	2,525	0,0608	0,0627	0,0065	1709,81
1T4	1,288	2,524	0,0589	0,0630	0,0118	3171,63
1T5	1,286	2,521	0,0589	0,0635	0,0178	4751,63
1T3	1,289	2,523	0,0592	0,0629	0,0051	1367,49
1T5	1,287	2,522	0,0581	0,0642	0,0169	4541,76

Tabelle 6-5: Konzentrationen der Reaktionsmischungen mit verschiedenen Konzentrationen an TEMPOL. Alle Werte in mmol/g bzw.  $Z_{eff}$  in g/mol.

Bezeichnung	HEMA-TMDI	HPMA	BPO	DMT	TEMPOL	$Z_{eff}$
2T0	1,305	2,559	0,0348	0,0367	0	0
2T05	1,307	2,561	0,0318	0,0364	0,0011	980,11
2T1	1,306	2,560	0,0373	0,0323	0,0022	1975,88
2T2	1,305	2,558	0,0328	0,0402	0,0022	1672,64
2T3	1,306	2,559	0,0339	0,0344	0,0031	2671,89
2T4	1,306	2,561	0,0314	0,0328	0,0056	5446,55
2T5	1,303	2,554	0,0338	0,0405	0,0090	6600,91
2T0	1,307	2,563	0,0319	0,0329	0	0
2T05	1,307	2,561	0,0319	0,0351	0,0013	1175,76
2T3	1,306	2,560	0,0319	0,0371	0,0032	2681,29
2T4	1,305	2,559	0,0319	0,0378	0,0057	4709,38
2T6	1,305	2,559	0,0319	0,0325	0,0088	8539,47
2T05	1,307	2,563	0,0319	0,03141	0,0011	1076,77
2T3	1,307	2,561	0,0319	0,03383	0,0032	2997,48
2T6	1,306	2,559	0,0319	0,03213	0,0089	8702,02
2T1	1,307	2,562	0,0317	0,03262	0,0016	1503,05
2T4	1,306	2,561	0,0317	0,03192	0,0056	5537,61
2T6	1,306	2,559	0,0317	0,03174	0,0088	8722,19

Tabelle 6-6: Konzentrationen der Reaktionsmischungen mit verschiedenen Mengen an Initiatorsystem. Alle Werte in mmol/g bzw.  $Z_{eff}$  in g/mol.

Bezeichnung	HEMA-TMDI	HPMA	BPO	DMT	TEMPOL	$Z_{eff}$
AA	1,289	2,528	0,0593	0,0622	0,0042	1150,66
BA	1,301	2,551	0,0317	0,0622	0,0042	2150,14
BB	1,306	2,561	0,0317	0,0342	0,0041	3771,56
AB	1,294	2,537	0,0593	0,0342	0,0041	2018,38

Tabelle 6-7: Konzentrationen der Reaktionsmischungen mit konstanter effektiver Inhibitorkonzentration. Alle Werte in mmol/g bzw.  $Z_{eff}$  in g/mol.

Bezeichnung	HEMA-TMDI	HPMA	BPO	DMT	TEMPOL	$Z_{eff}$
1	1,306	2,559	0,0341	0,0332	0,0035	3065,03
2	1,301	2,550	0,0442	0,0332	0,0044	2970,15
3	1,295	2,538	0,0584	0,0327	0,0051	2693,99
4	1,289	2,526	0,0584	0,0608	0,0110	3085,92

Tabelle 6-8: Konzentrationen der gefüllten Reaktionsmischungen. Alle Werte in mmol/g bzw.  $Z_{eff}$  in g/mol.

	HEMA-TMDI	HPMA	BPO	DMT	TEMPOL	$Z_{eff}$
2-6 % TiO <sub>2</sub>	1,287	2,524	0,0591	0,0605	0,0144	4022,09
20-60 % Quarzsand G38	1,288	2,525	0,0582	0,0601	0,0142	4062,95
20-60 % Glaskugeln	1,288	2,524	0,0590	0,0602	0,0144	4051,15
2,5 % KS	1,286	2,521	0,0598	0,0650	0,0151	3889,77

### 6.3. Endumsatz der Proben aus ATR-Messungen

Tabelle 6-9: Endumsätze aus den FTIR-ATR-Messungen an gehärteten Reaktionsmischungen mit verschiedenem Massenanteil HPMA.

Massenanteil HPMA	Endumsatz (23°C)	Endumsatz (130°C)
0 %	0,655	0,838
25 %	0,800	0,703
50 %	0,922	0,942
75 %	0,922	0,984
100 %	0,893	0,983

Tabelle 6-10: Endumsätze aus den FTIR-ATR-Messungen an gehärteten, nicht gefüllten Reaktionsmischungen.

Bezeichnung	Endumsatz	$Z_{eff} / \text{g/mol}$
1T05	0,898	442,84
1T1	0,898	753,10
1T2	0,896	1137,84
1T3	0,898	1709,81
1T4	0,881	3171,63
1T5	0,867	4751,63
2T0	0,863	0
2T05	0,850	980,11
2T1	0,870	1975,88
2T2	0,883	1672,65
2T3	0,877	2671,89
2T4	0,854	5446,55
2T5	0,844	6600,91

Tabelle 6-11: Endumsätze aus den FTIR-ATR-Messungen an gefüllten Proben.

Bezeichnung	Endumsatz	Probe	Bezeichnung	Bezeichnung	Endumsatz
ohne	0,822	ohne	0,822	ohne	0,822
2,5 % KS	0,904	2,5 % KS	0,904	2,5 % KS	0,904
2 % TiO <sub>2</sub>	0,843	20 % QS	0,868	20 % GK	0,886
4 % TiO <sub>2</sub>	0,862	40 % QS	0,871	40 % GK	0,916
6 % TiO <sub>2</sub>	0,836	60 % QS	0,864	60 % GK	0,889

## 6.4. Messkurven zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur

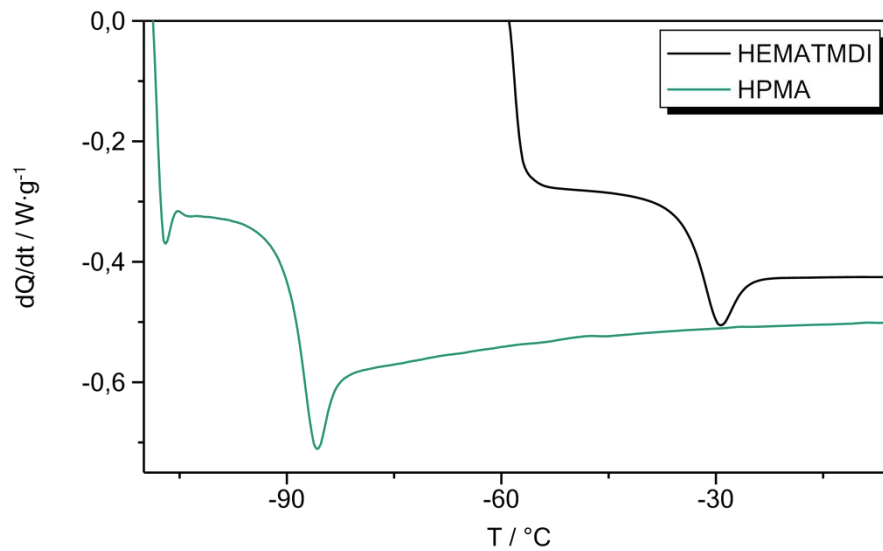


Abbildung 6-1: Bestimmung der Glasübergangstemperatur der Monomere HEMATMDI und HPMA mit der DSC.

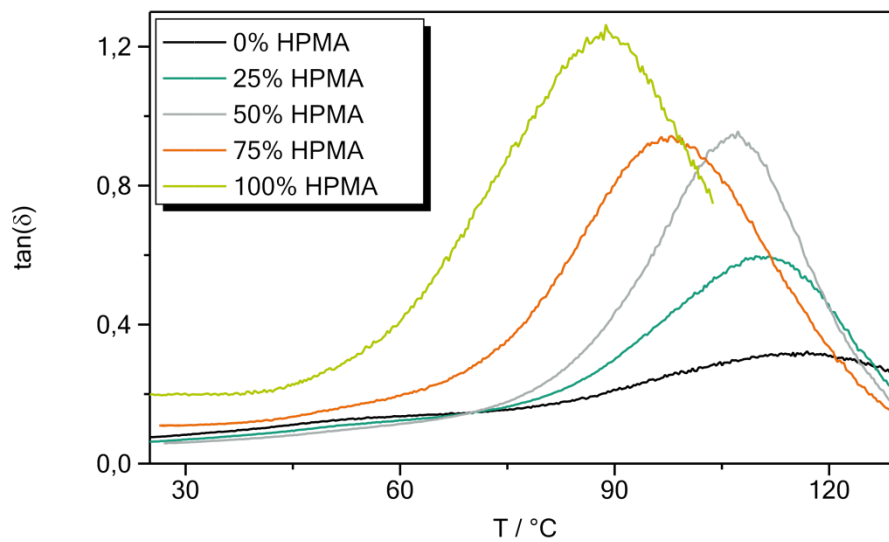


Abbildung 6-2: Verlustfaktor als Funktion der Temperatur aus DMA-Messungen mit 1 Hz und 2 K/min für gehärtete Reaktionsmischungen mit verschiedenem Massenanteil an HPMA zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur.

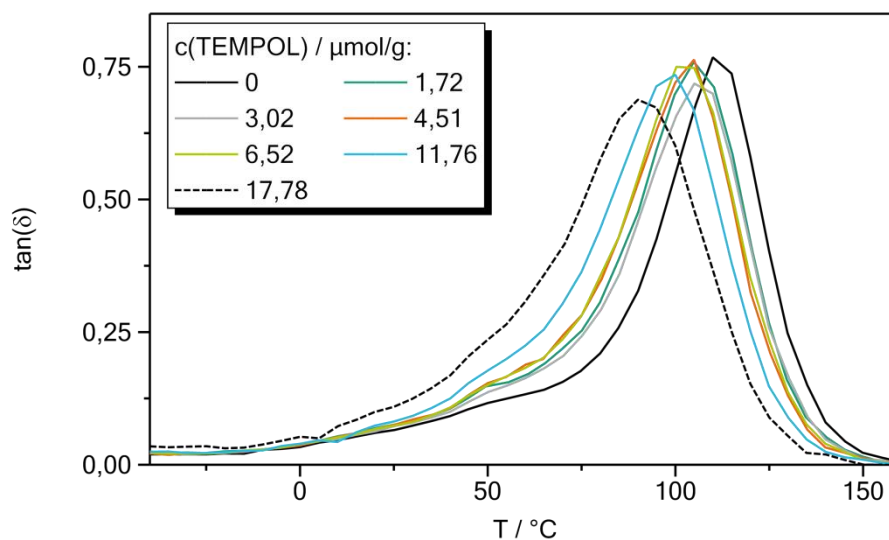


Abbildung 6-3: Verlustfaktor bei 1 Hz als Funktion der Temperatur aus den DMA-Messungen für die Probenreihe 1T. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,5 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=64,8 \mu\text{mol/g}$ .

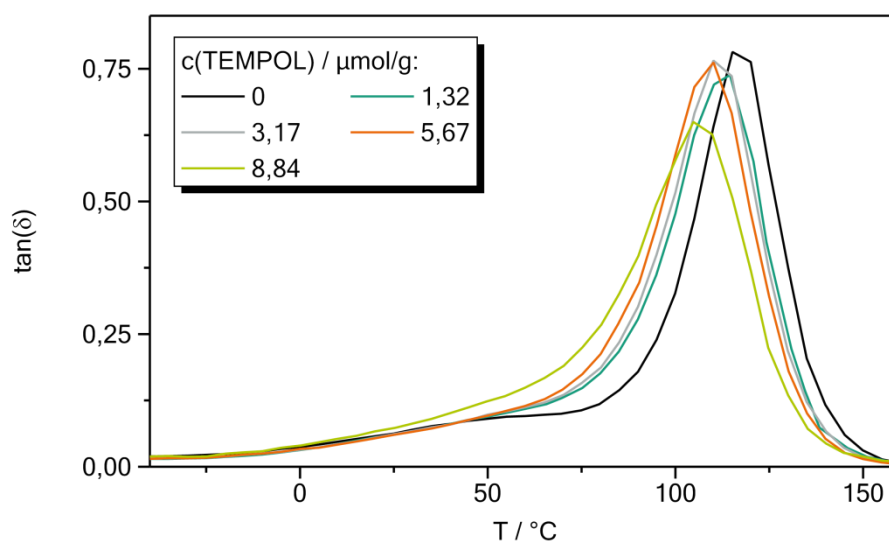


Abbildung 6-4: Verlustfaktor bei 1 Hz als Funktion der Temperatur aus den DMA-Messungen für die Probenreihe 2T. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=34,1 \mu\text{mol/g}$ .

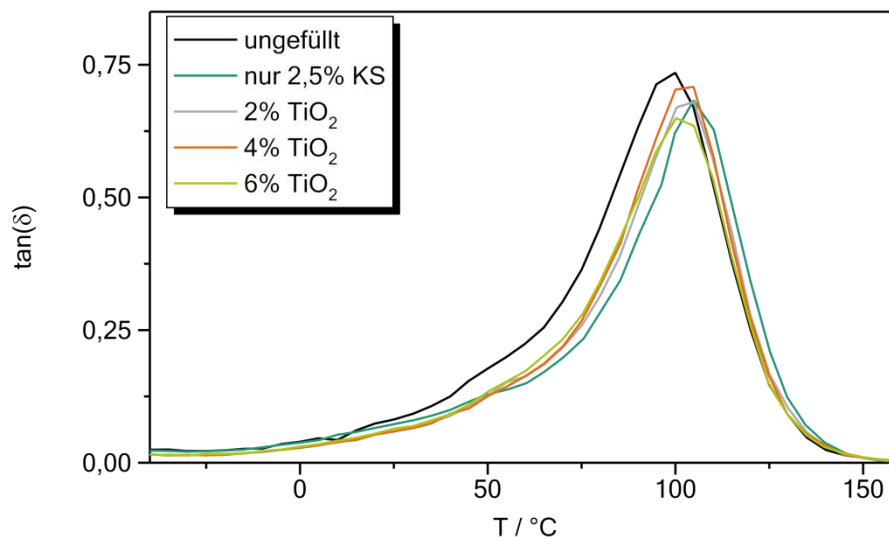


Abbildung 6-5: Verlustfaktor bei 1 Hz als Funktion der Temperatur aus den DMA-Messungen für Reaktionsmischungen mit Titandioxid. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=56,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=62,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=14,5 \mu\text{mol/g}$ .

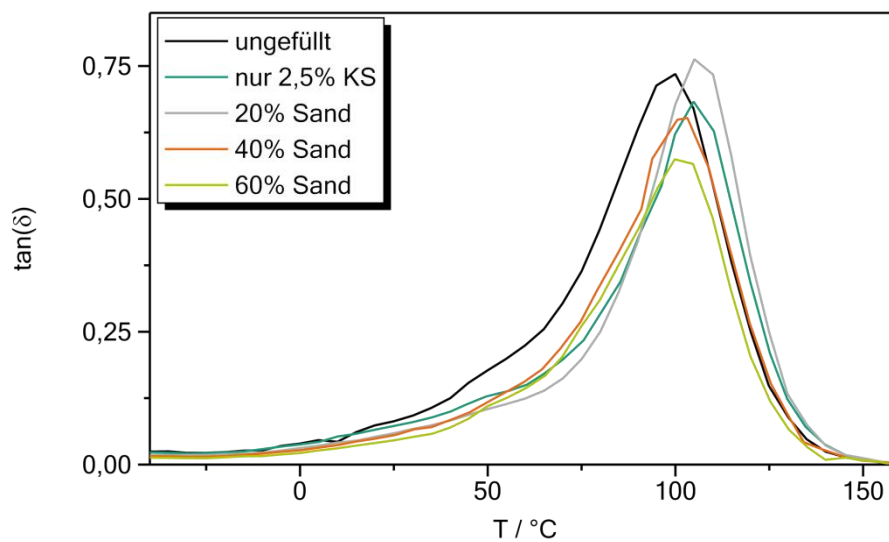


Abbildung 6-6: Verlustfaktor bei 1 Hz als Funktion der Temperatur aus den DMA-Messungen für Reaktionsmischungen mit Quarzsand. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=56,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=62,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=14,5 \mu\text{mol/g}$ .

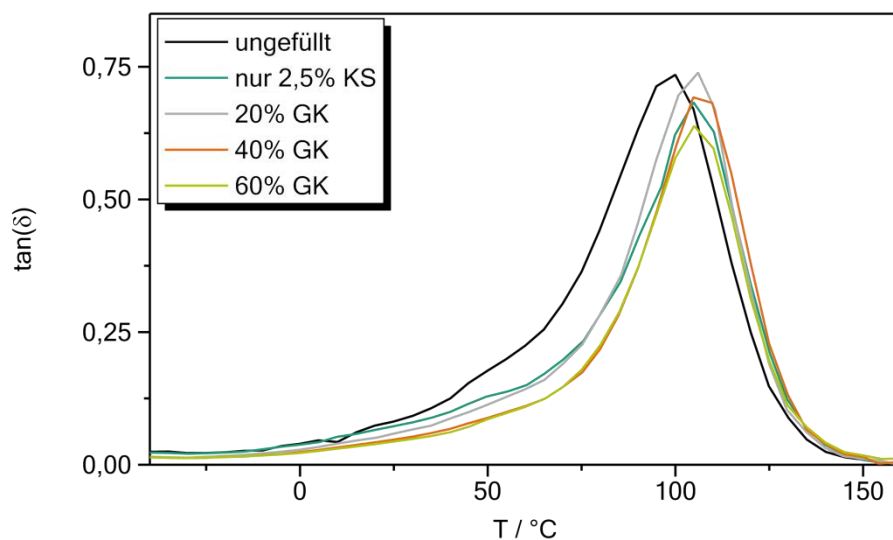


Abbildung 6-7: Verlustfaktor bei 1 Hz als Funktion der Temperatur aus den DMA-Messungen für Reaktionsmischung mit Glaskugeln. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=56,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=62,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=14,5 \mu\text{mol/g}$ .

## 6.5. Kurvenanpassungen an Messdaten

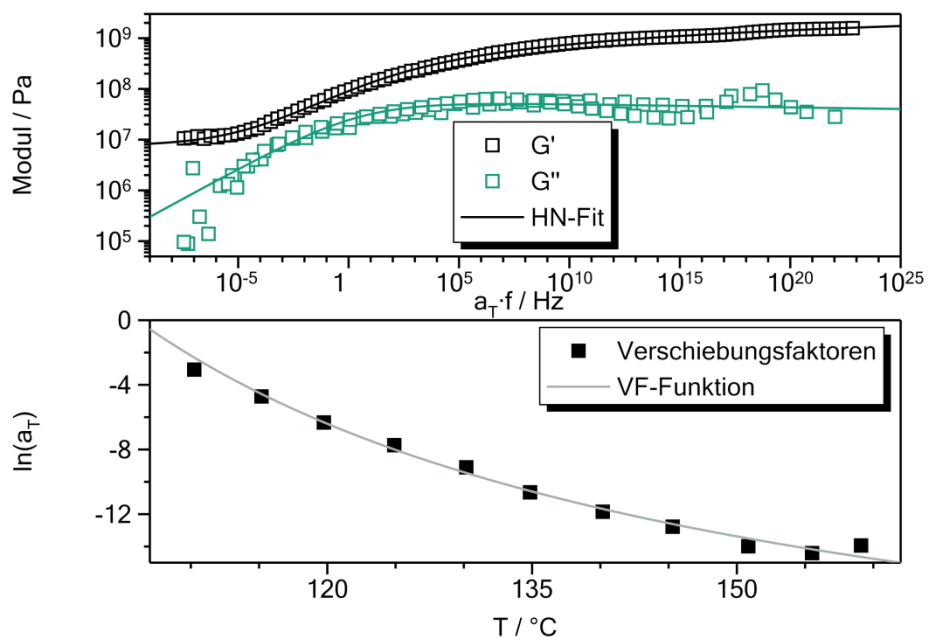


Abbildung 6-8: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit einem Massenanteil von 0 % HPMA. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=43,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=79,5 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=4,03 \mu\text{mol/g}$ .



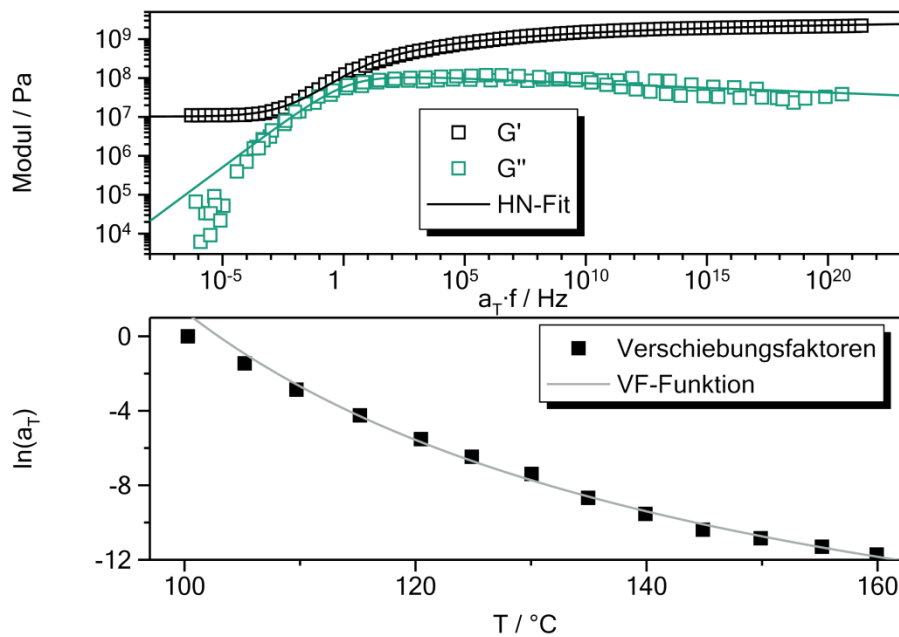


Abbildung 6-9: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit einem Massenanteil von 25 % HPMA. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO}) = 41,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT}) = 82,0 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL}) = 4,74 \mu\text{mol/g}$ .

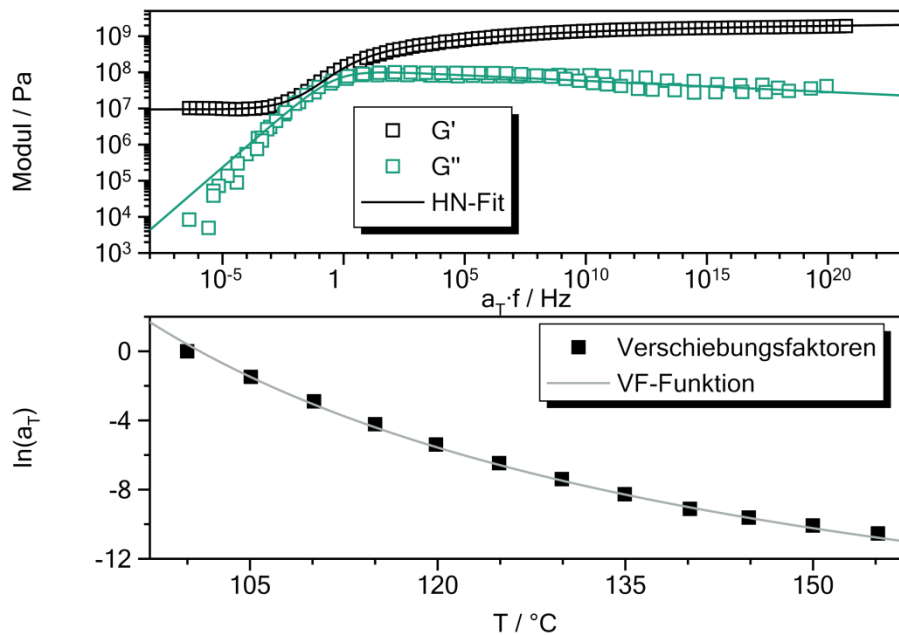


Abbildung 6-10: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit einem Massenanteil von 37,5 % HPMA. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO}) = 31,9 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT}) = 37,1 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL}) = 3,17 \mu\text{mol/g}$ .

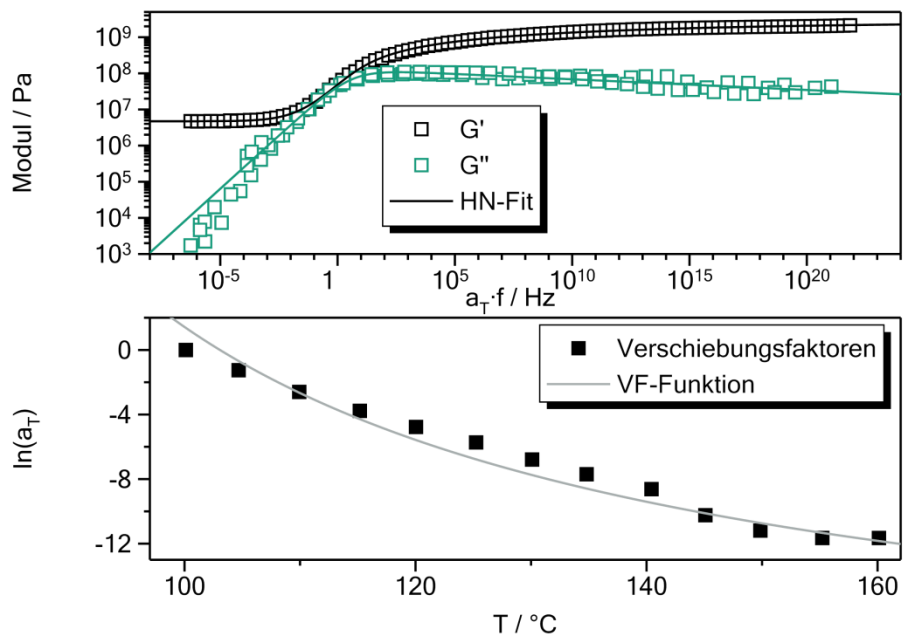


Abbildung 6-11: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit einem Massenanteil von 50 % HPMA. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO}) = 43,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT}) = 74,3 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL}) = 4,61 \mu\text{mol/g}$ .

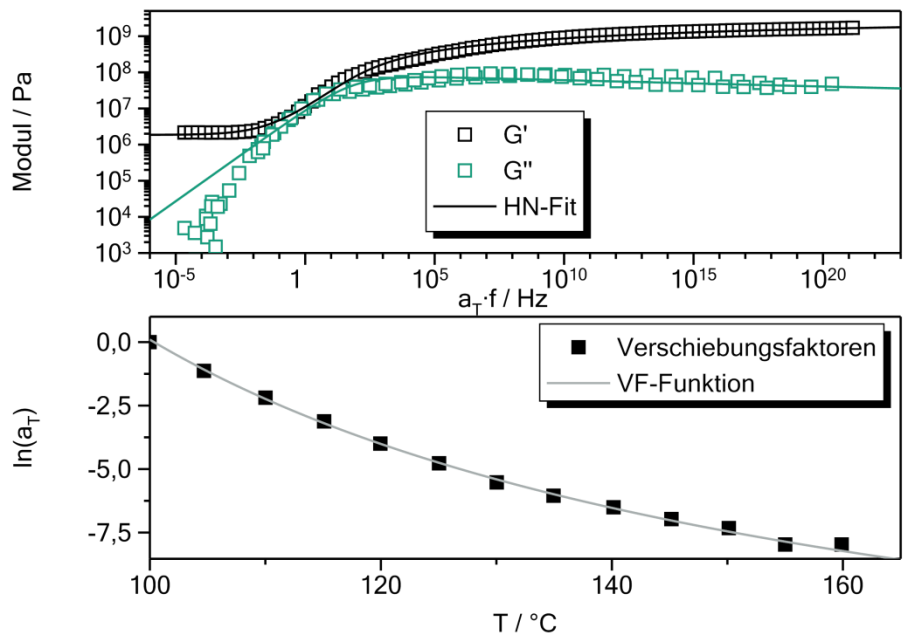


Abbildung 6-12: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit einem Massenanteil von 75 % HPMA. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO}) = 44,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT}) = 96,3 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL}) = 4,09 \mu\text{mol/g}$ .

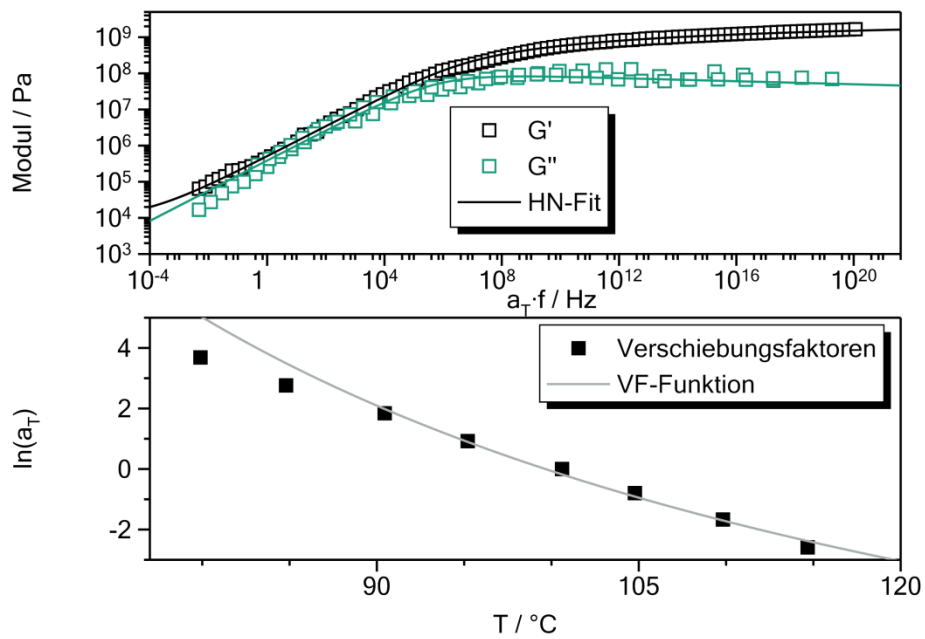


Abbildung 6-13: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit einem Massenanteil von 100 % HPMA. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=43,7 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=95,8 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=4,11 \mu\text{mol/g}$ .

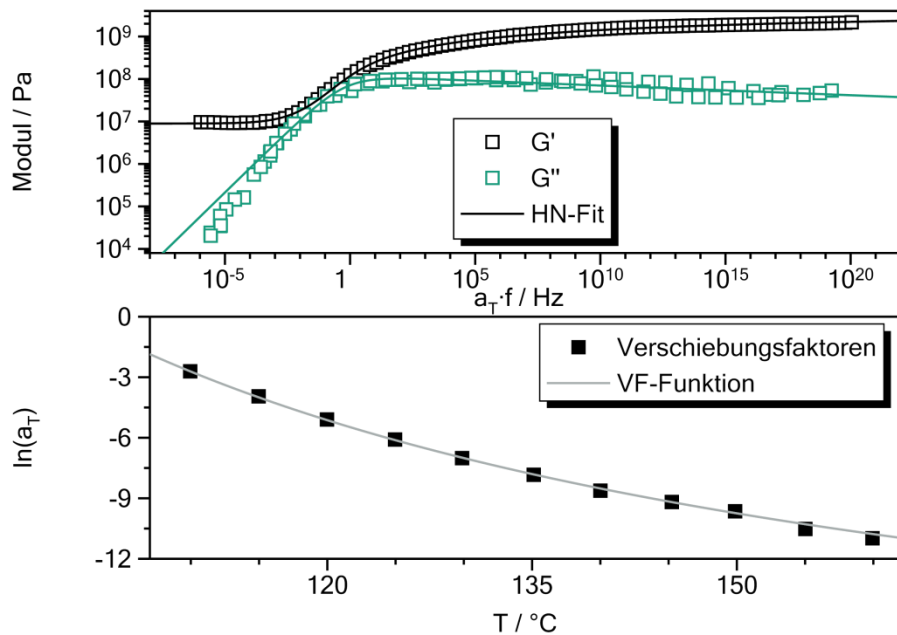


Abbildung 6-14: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit der Ausgangsmischung. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,5 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=64,8 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=0 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=0 \text{ g/mol}$ .

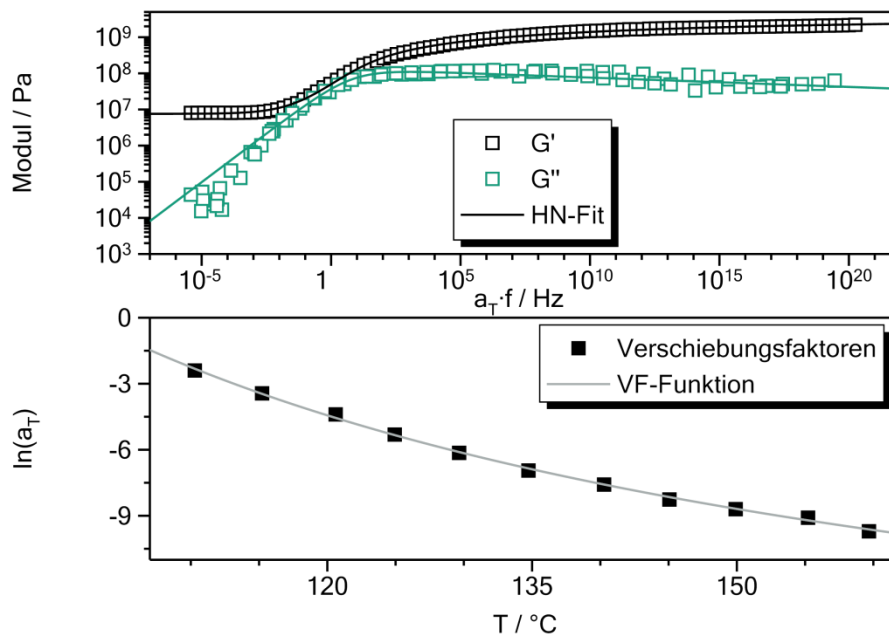


Abbildung 6-15: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit der Ausgangsmischung. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,5 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=64,8 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=1,72 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=443 \text{ g/mol}$ .

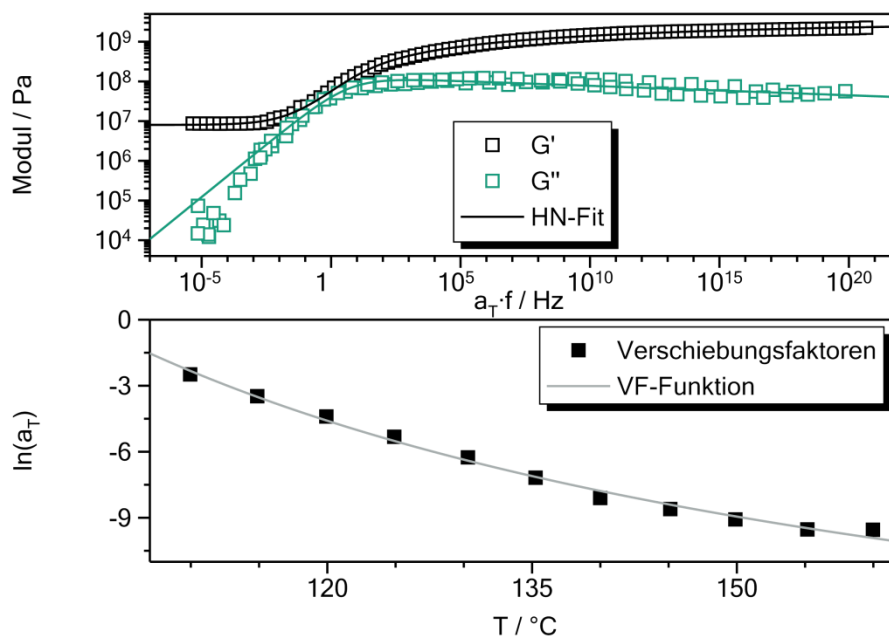


Abbildung 6-16: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit der Ausgangsmischung. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,5 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=64,8 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=3,02 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=753 \text{ g/mol}$ .

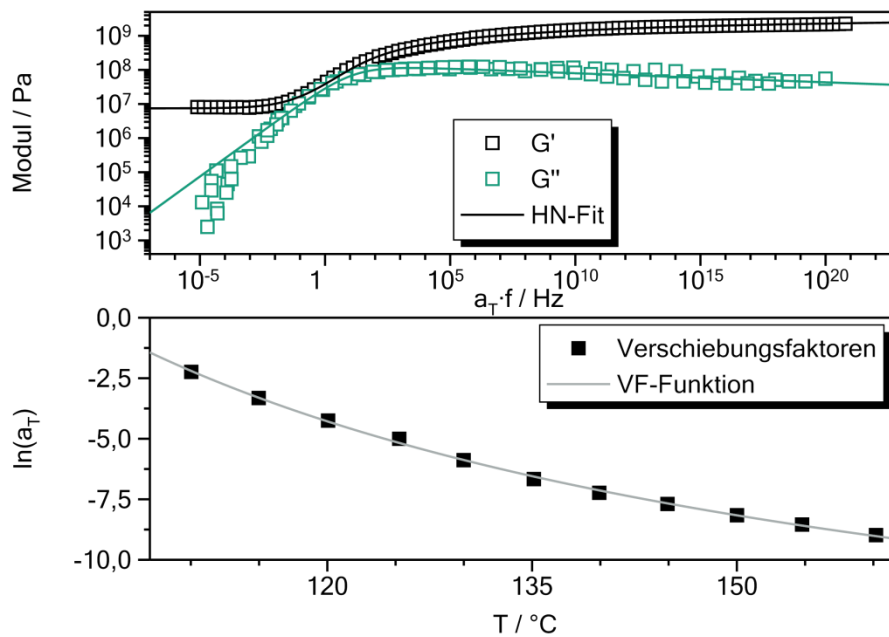


Abbildung 6-17: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit der Ausgangsmischung. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,5 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=64,8 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=4,51 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=1138 \text{ g/mol}$ .

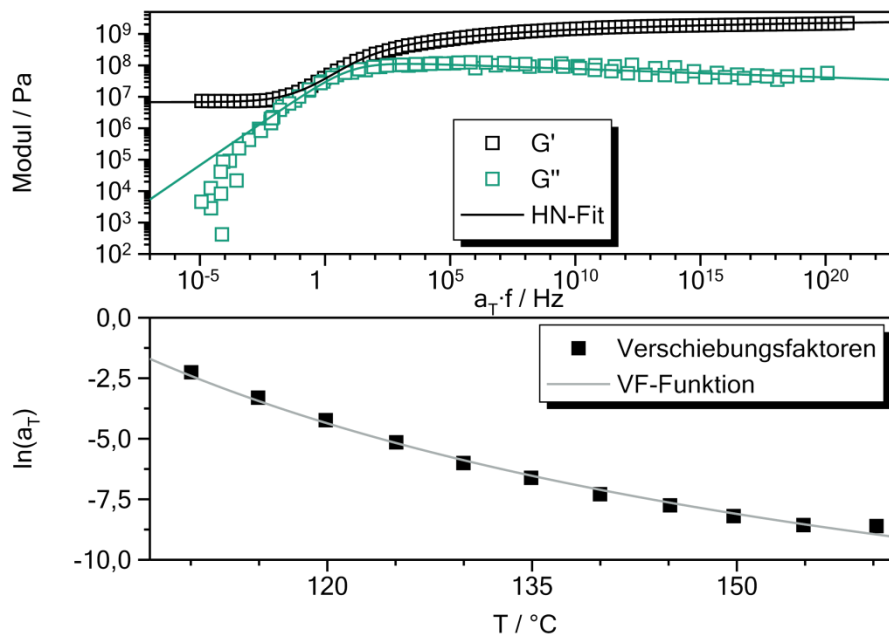


Abbildung 6-18: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit der Ausgangsmischung. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,5 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=64,8 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=6,52 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=1710 \text{ g/mol}$ .

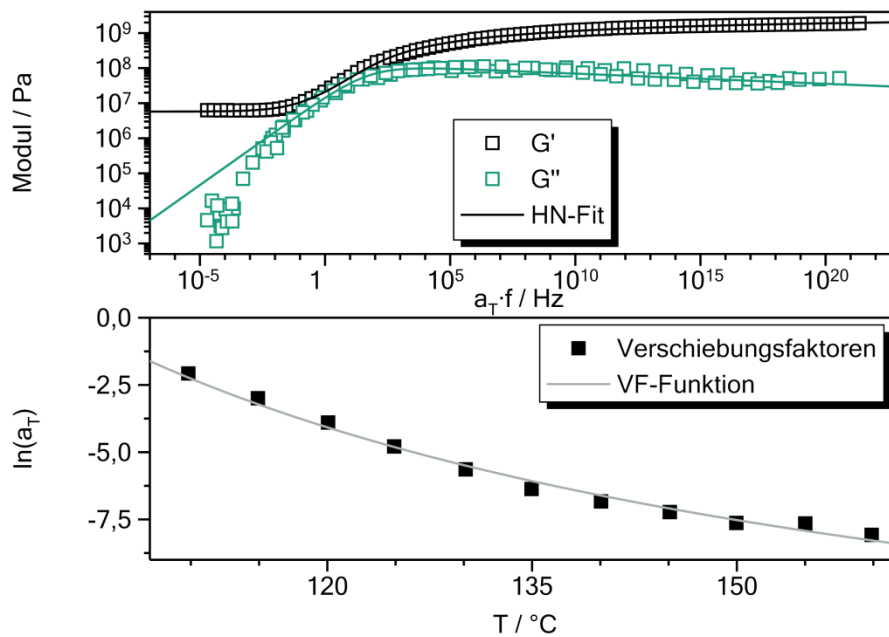


Abbildung 6-19: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit der Ausgangsmischung. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,5 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=64,8 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=11,76 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=3172 \text{ g/mol}$ .

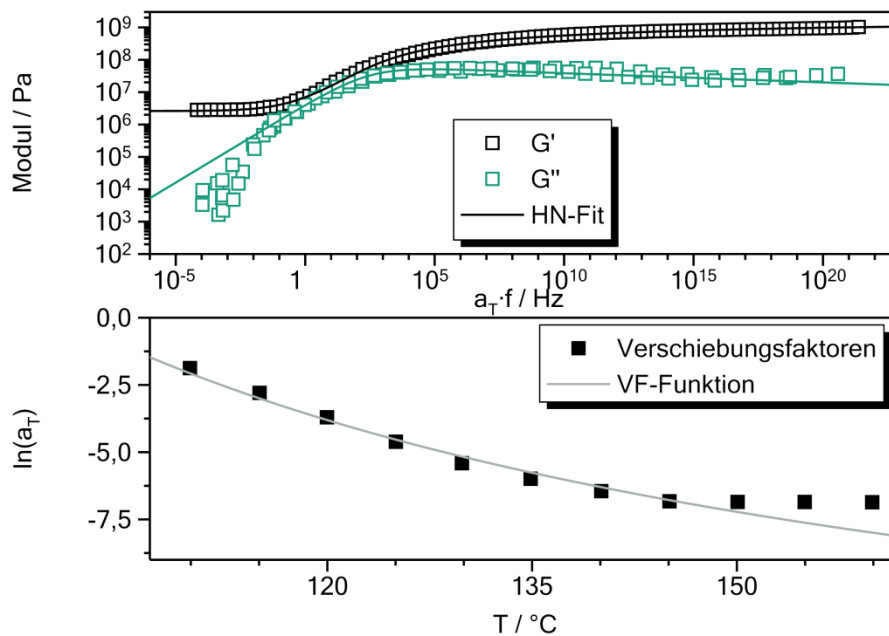


Abbildung 6-20: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit der Ausgangsmischung. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,5 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=64,8 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=17,78 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=4752 \text{ g/mol}$ .

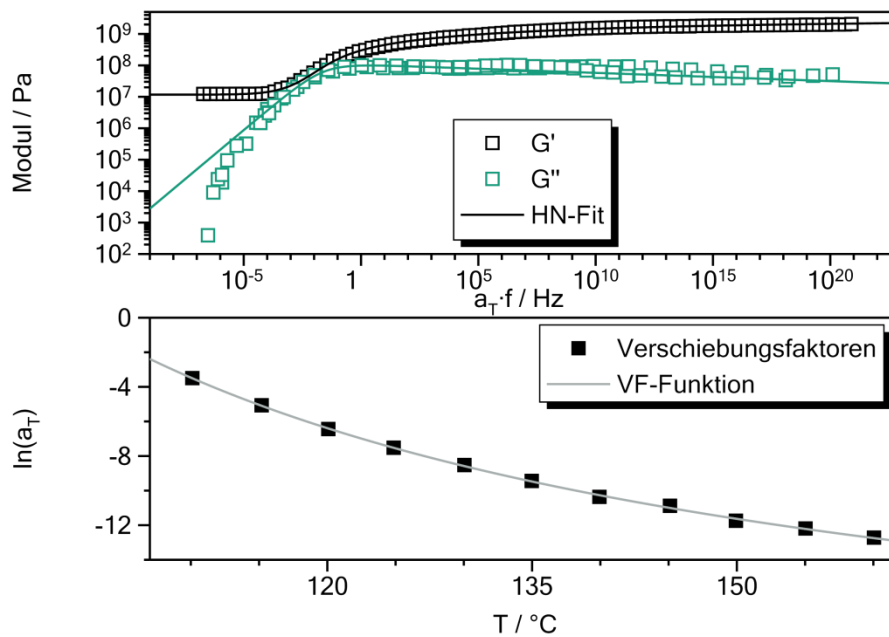


Abbildung 6-21: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit der Ausgangsmischung. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=34,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=0 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=0 \text{ g/mol}$ .

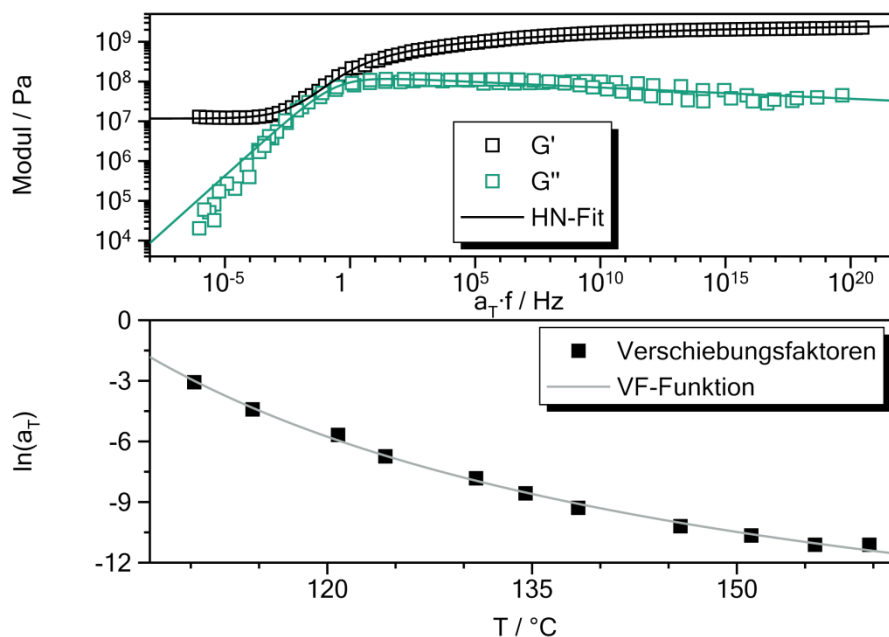


Abbildung 6-22: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit der Ausgangsmischung. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=34,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=1,32 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=1176 \text{ g/mol}$ .

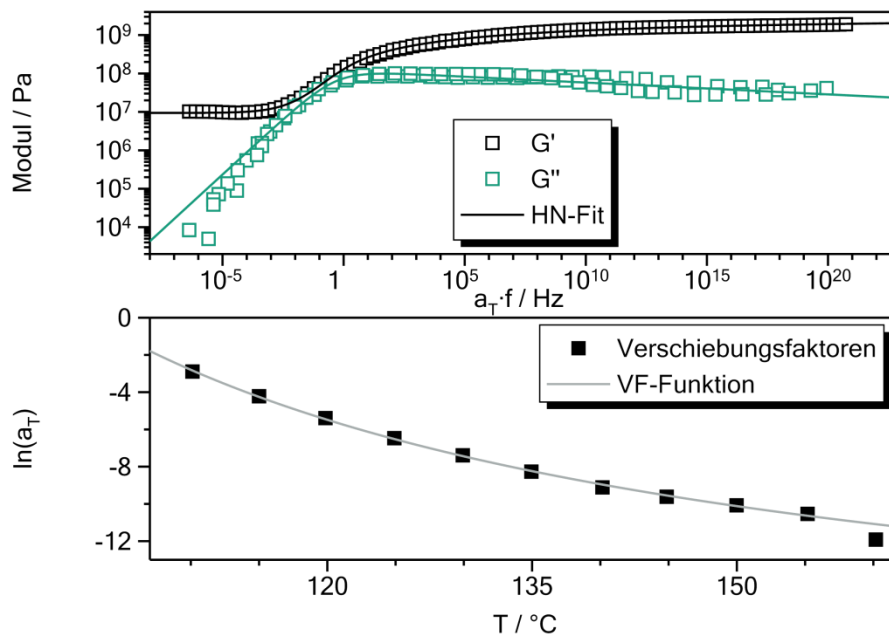


Abbildung 6-23: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit der Ausgangsmischung. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=34,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=3,17 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=2681 \text{ g/mol}$ .

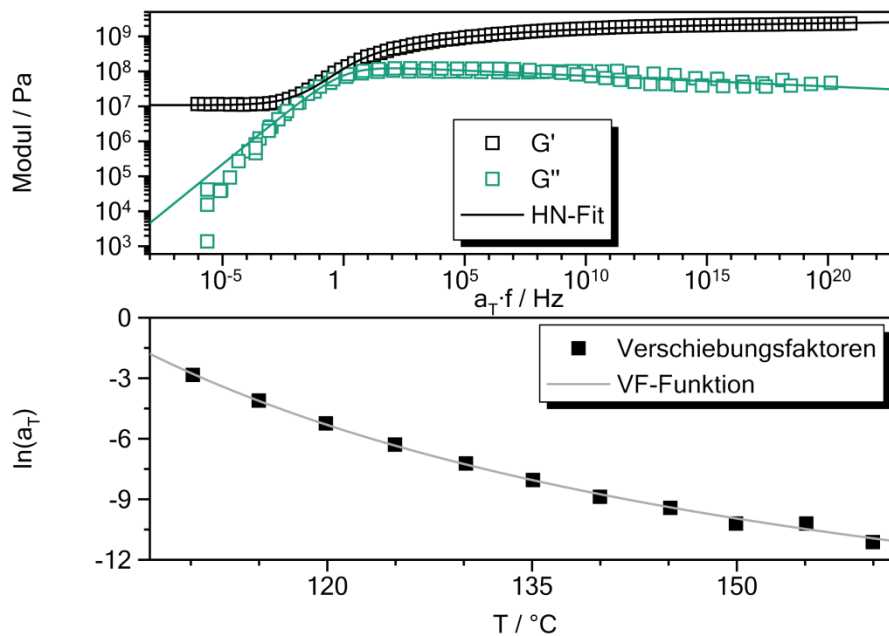


Abbildung 6-24: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit der Ausgangsmischung. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=34,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=5,67 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=3172 \text{ g/mol}$ .



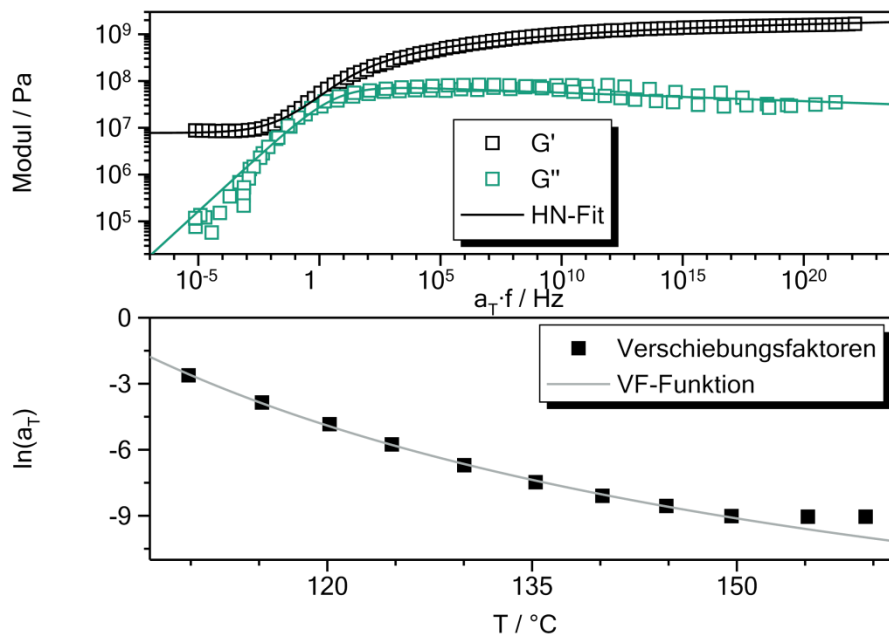


Abbildung 6-25: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung mit der Ausgangsmischung. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=34,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=8,84 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=8539 \text{ g/mol}$ .

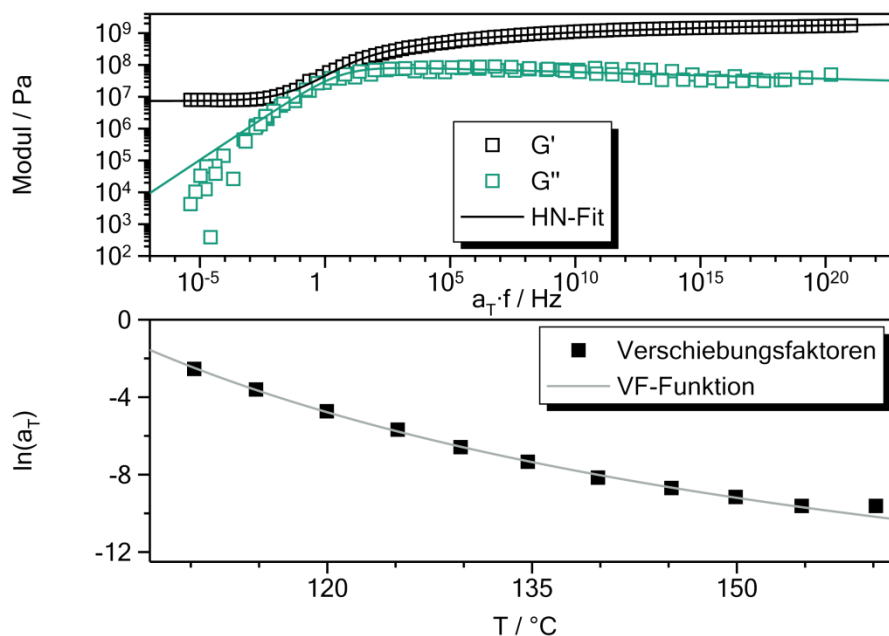


Abbildung 6-26: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung gefüllt mit 2,5 % pyrogener Kieselsäure. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,8 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=65,0 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=15,12 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=3890 \text{ g/mol}$ .

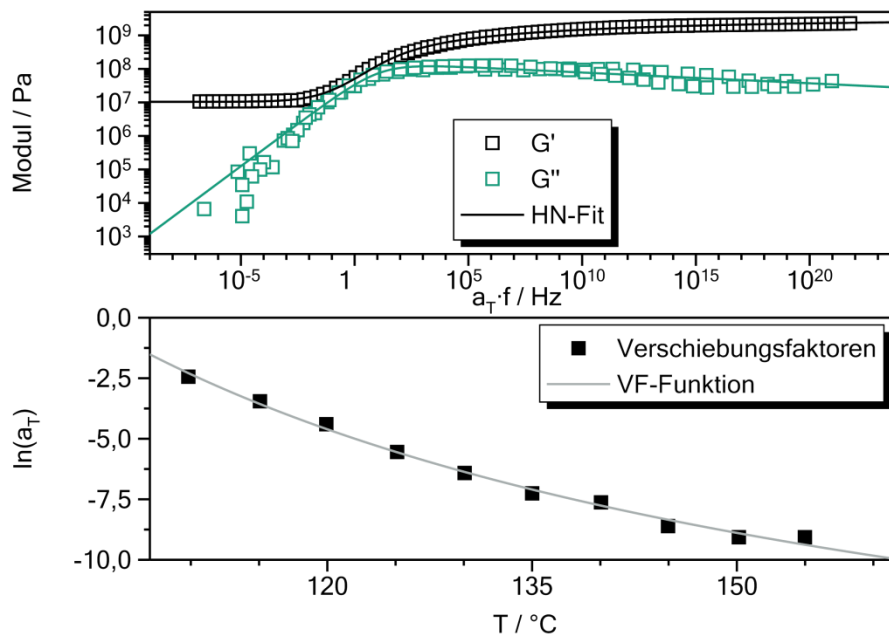


Abbildung 6-27: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung gefüllt mit 2 % Titandioxid. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,5 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=14,38 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=4022 \text{ g/mol}$ .

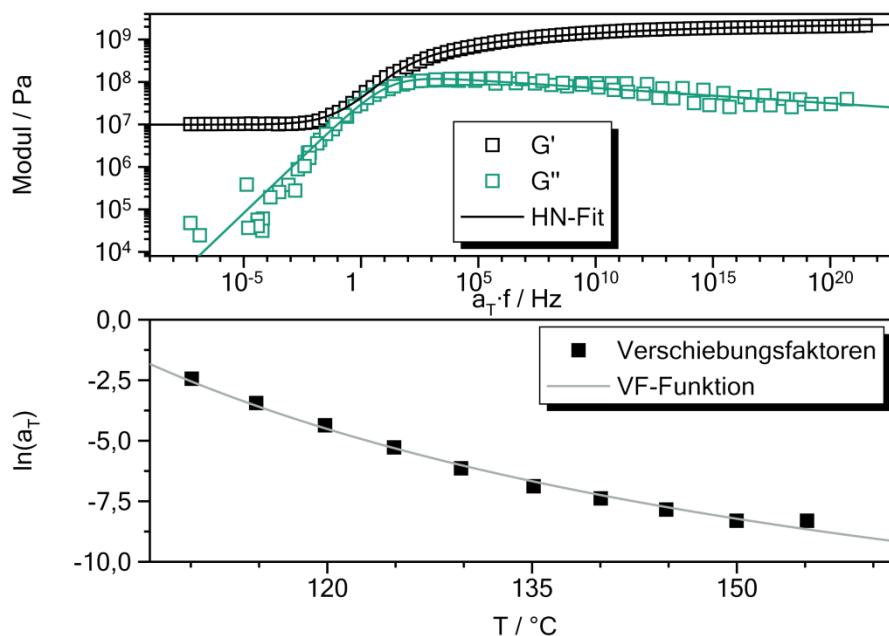


Abbildung 6-28: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung gefüllt mit 4 % Titandioxid. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,5 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=14,38 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=4022 \text{ g/mol}$ .

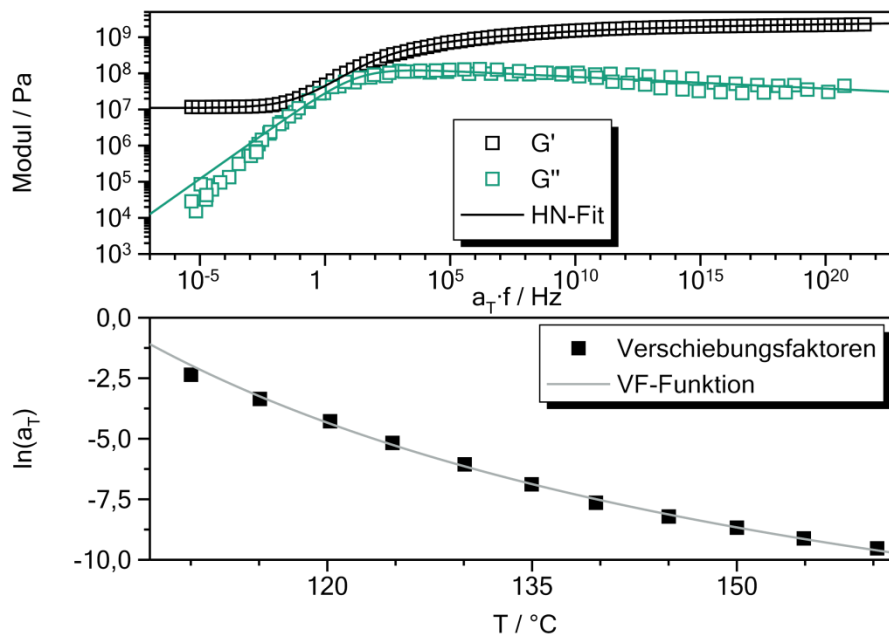


Abbildung 6-29: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung gefüllt mit 6 % Titandioxid. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,5 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=14,38 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=4022 \text{ g/mol}$ .

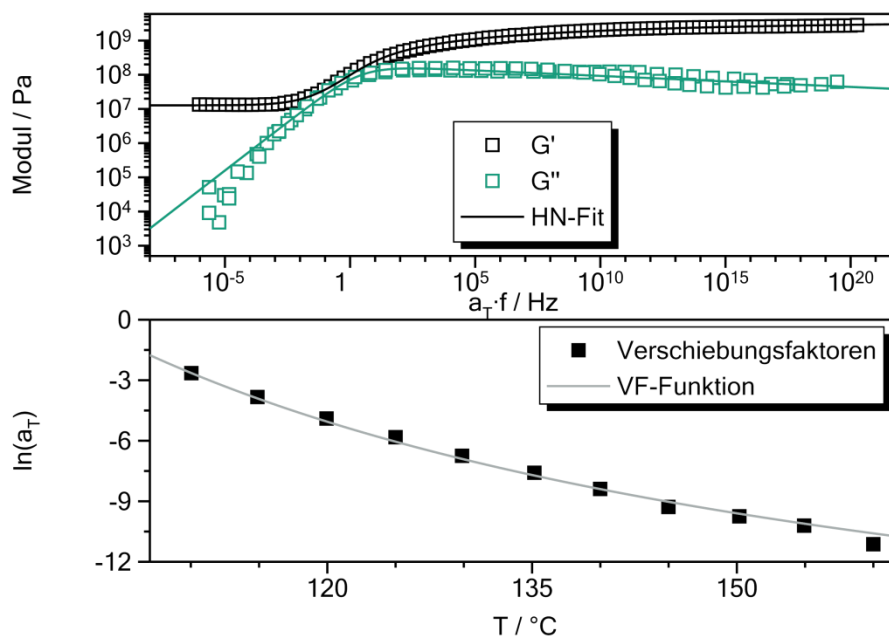


Abbildung 6-30: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung gefüllt mit 20 % Quarzsand. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,8 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=65,0 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=15,12 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=3890 \text{ g/mol}$ .

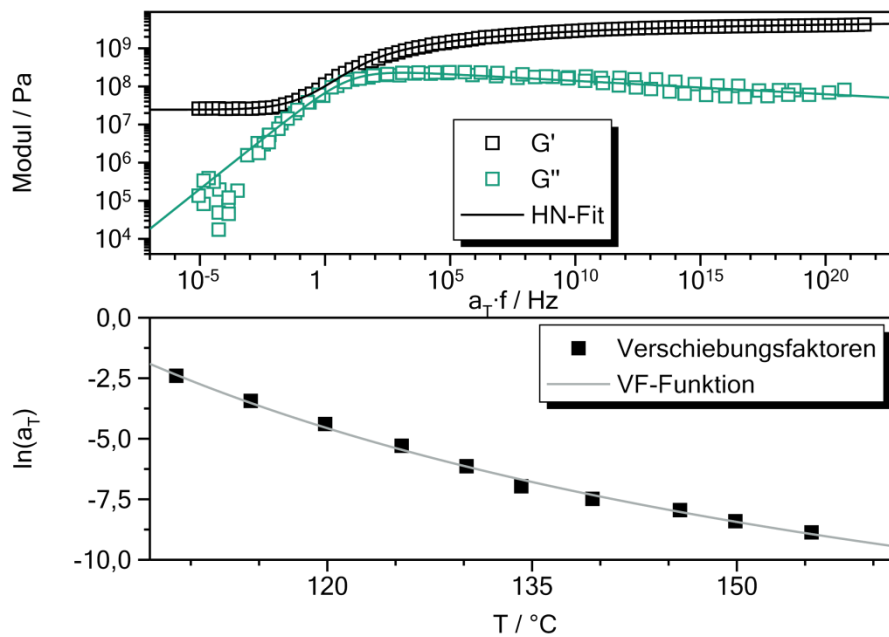


Abbildung 6-31: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung gefüllt mit 40 % Quarzsand. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=58,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=14,22 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=4063 \text{ g/mol}$ .

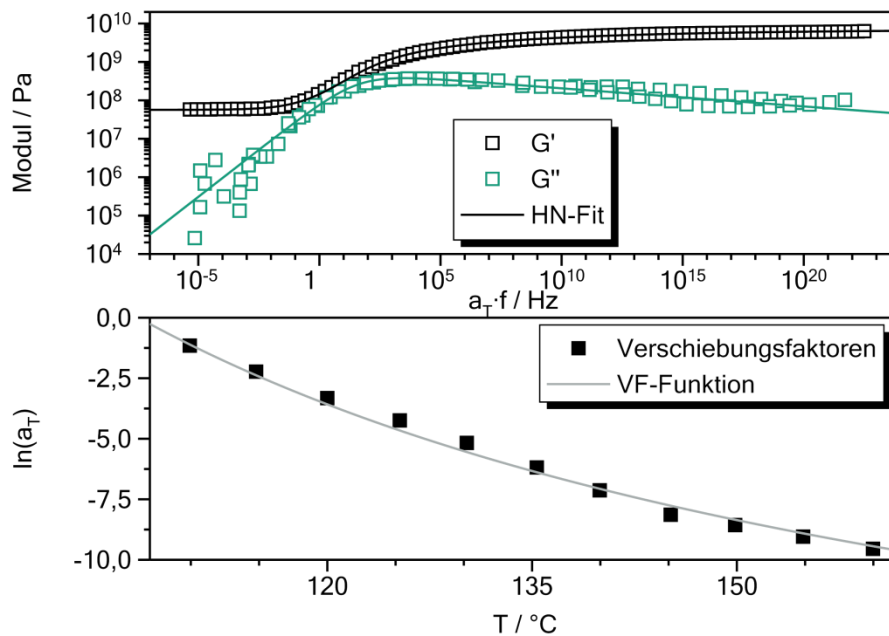


Abbildung 6-32: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung gefüllt mit 60 % Quarzsand. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=58,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=14,22 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=4063 \text{ g/mol}$ .

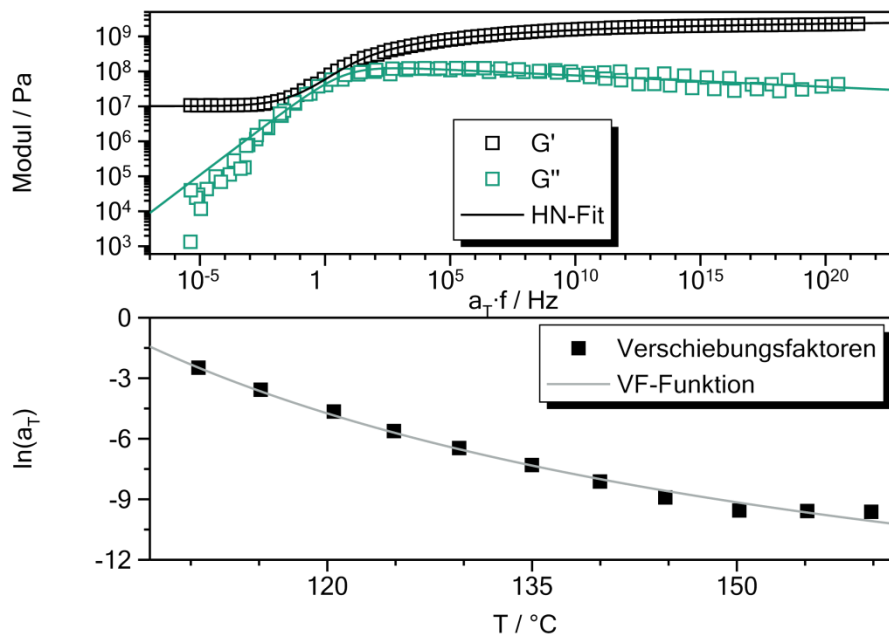


Abbildung 6-33: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung gefüllt mit 20 % Glaskugeln. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,0 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=14,39 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=4051 \text{ g/mol}$ .

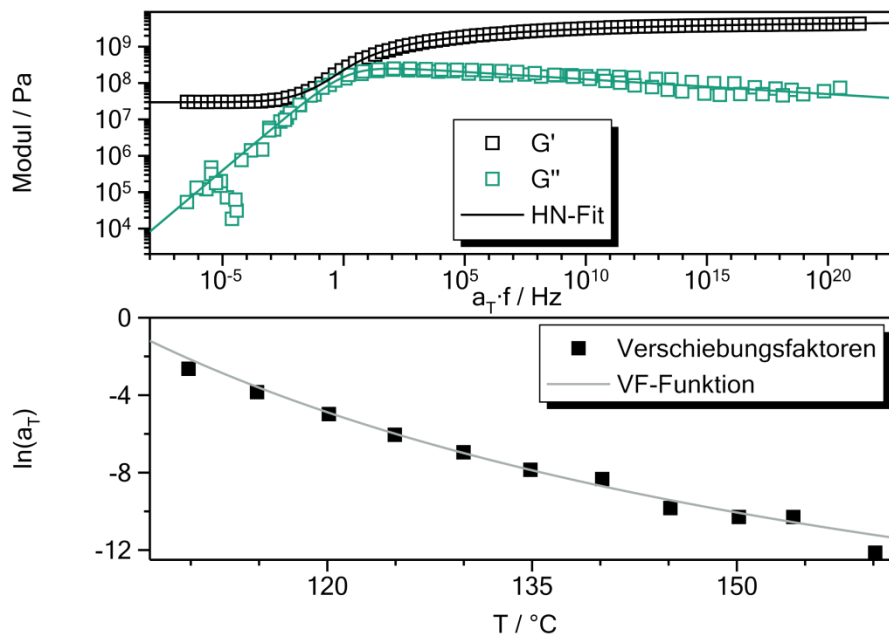


Abbildung 6-34: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung gefüllt mit 40 % Glaskugeln. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,0 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=14,39 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=4051 \text{ g/mol}$ .

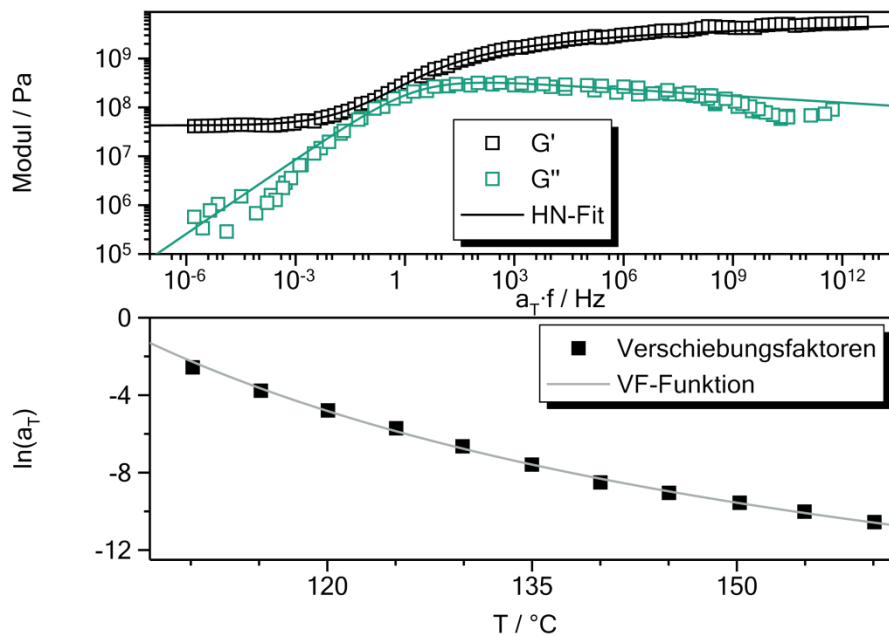


Abbildung 6-35: Masterkurve mit HN-Funktion (oben) und Verschiebungsfaktoren als Funktion der Temperatur mit VF-Funktion (unten) aus der DMA-Messung einer gehärteten Reaktionsmischung gefüllt mit 60 % Glaskugeln. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,0 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{TEMPOL})=14,39 \mu\text{mol/g}$  und  $Z_{eff}=4051 \text{ g/mol}$ .

## 6.6. Ergänzende Messkurven

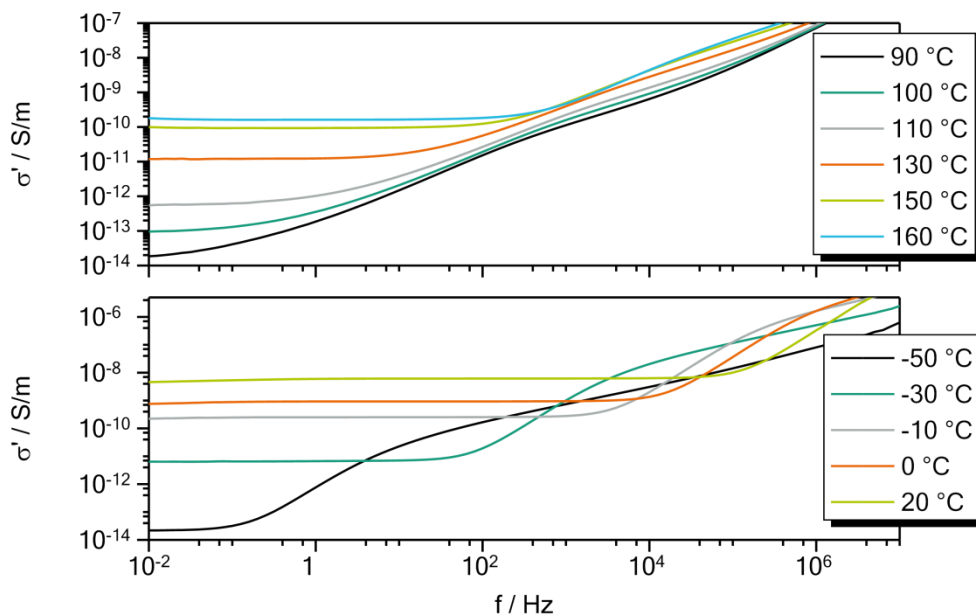


Abbildung 6-36: Realteil der Leitfähigkeit gegen die Frequenz aus den DRS-Messungen der Ausgangsmischung (37,5% HPMA und 62,5% HEMATMDI, unten) und der gehärteten Zusammensetzung (oben) mit folgenden Konzentrationen an Reaktivzusätzen:  $c(\text{BPO})=31,7 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=32,6 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,56 \mu\text{mol/g}$ .

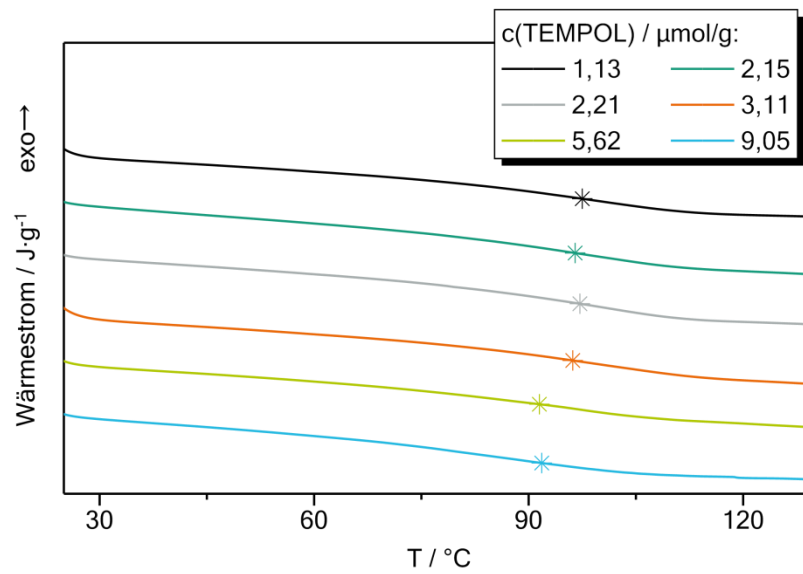


Abbildung 6-37: Bestimmung der Glasübergangstemperatur der Probenreihe 2T aus DSC-Messungen. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=33,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=36,2 \mu\text{mol/g}$ . Die Kurven sind zur besseren Übersicht parallel zueinander verschoben.

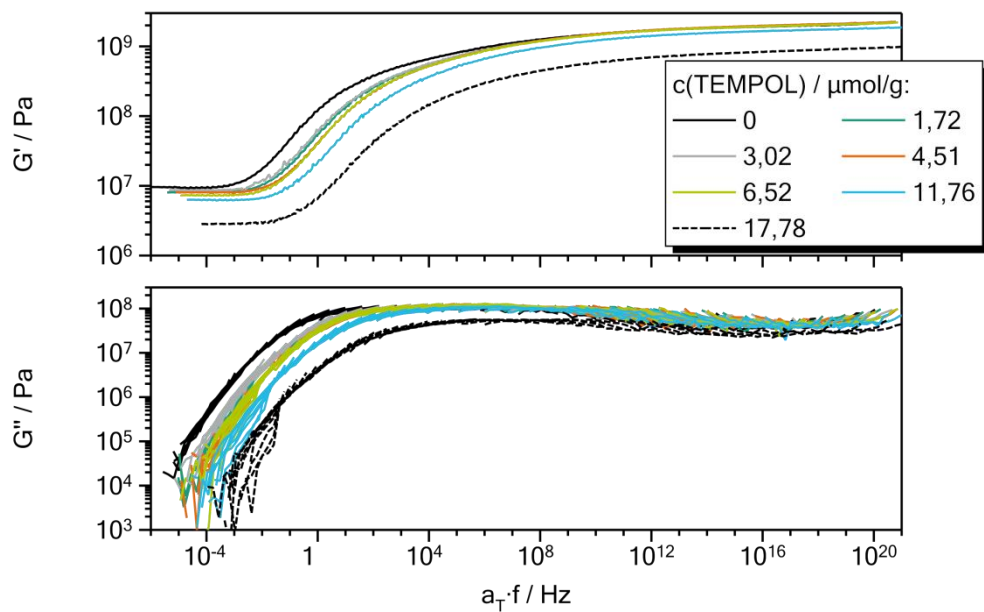


Abbildung 6-38: Masterkurven aus den DMA-Messungen an Probenreihe 1T mit einer Referenztemperatur  $T_0 = 100^\circ\text{C}$ . Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,5 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=64,8 \mu\text{mol/g}$ .

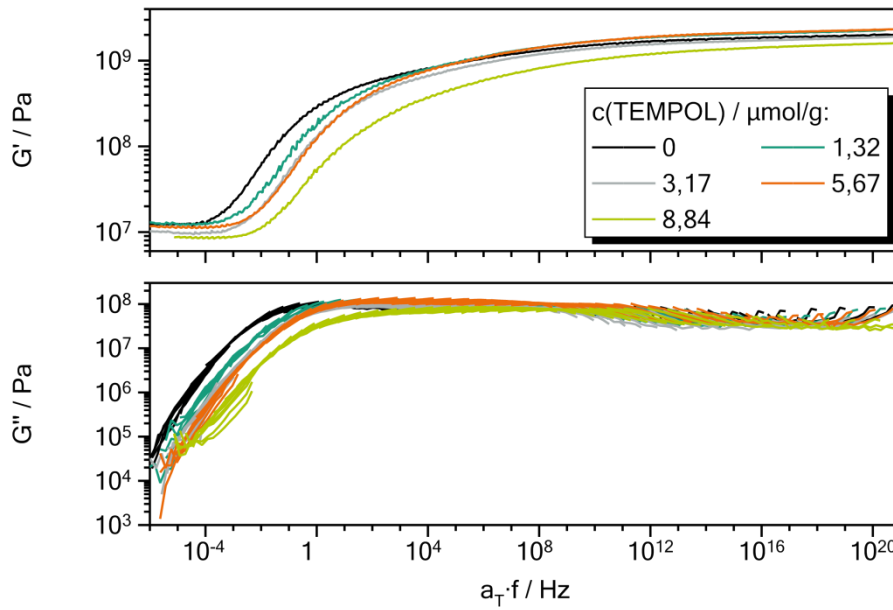


Abbildung 6-39: Masterkurven aus den DMA-Messungen an Probenreihe 2T mit einer Referenztemperatur  $T_0 = 100^\circ\text{C}$ . Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO}) = 33,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT}) = 36,2 \mu\text{mol/g}$ .

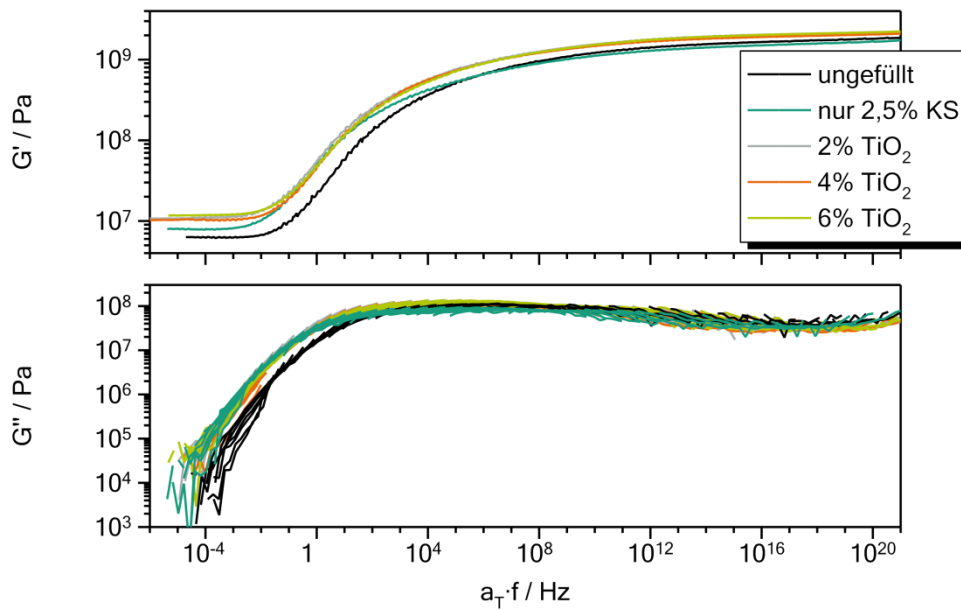


Abbildung 6-40: Masterkurven aus den DMA-Messungen an Proben gefüllt mit Titandioxid und einer Referenztemperatur von  $T_0 = 100^\circ\text{C}$ . Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO}) = 56,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT}) = 62,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL}) = 14,5 \mu\text{mol/g}$ .



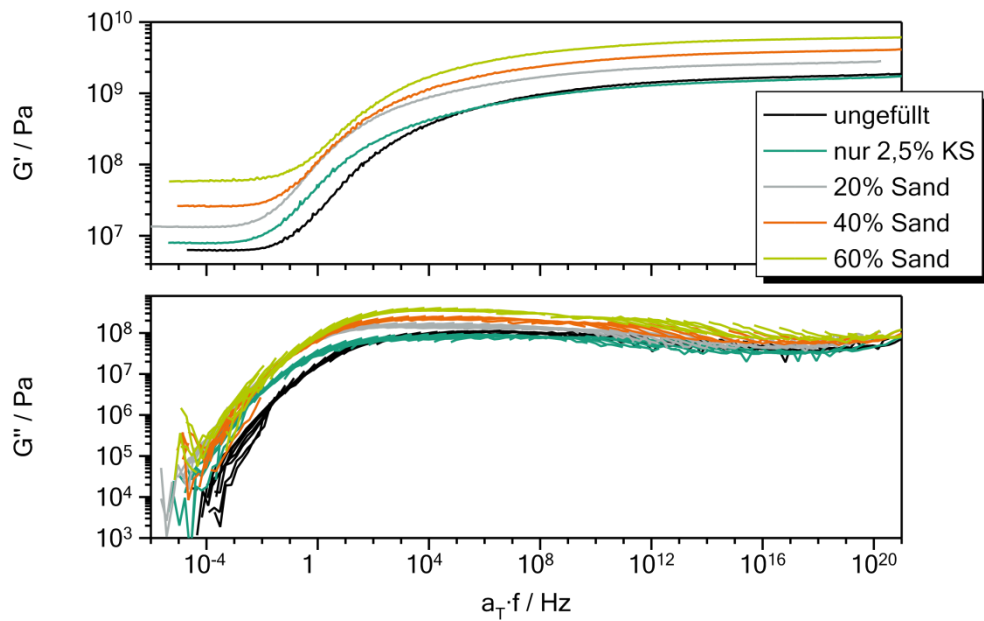


Abbildung 6-41: Masterkurven aus den DMA-Messungen an Proben gefüllt mit Quarzsand und einer Referenztemperatur von  $T_0=100\text{ °C}$ . Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=56,1\text{ }\mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=62,2\text{ }\mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=14,5\text{ }\mu\text{mol/g}$ .

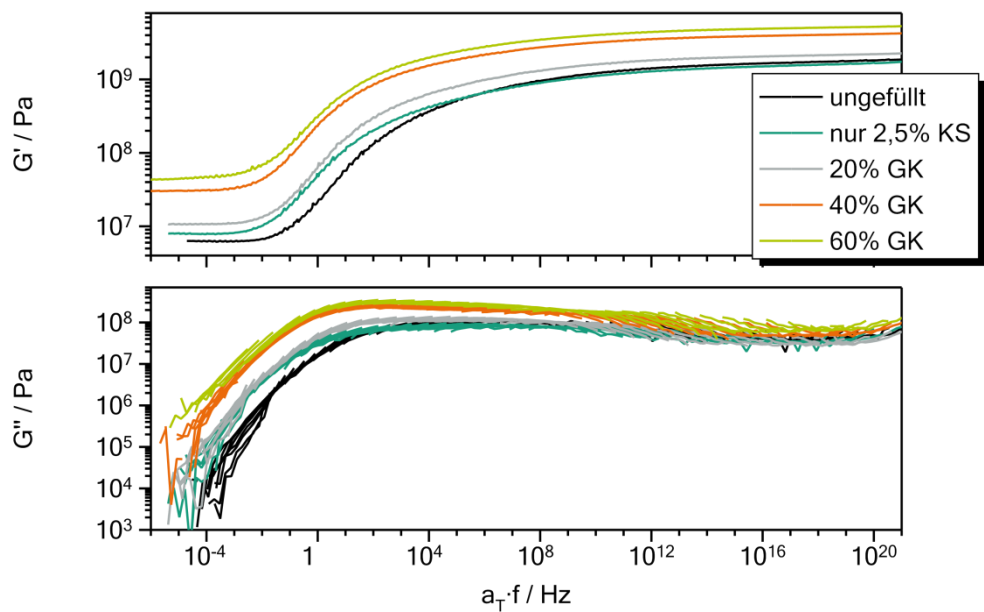


Abbildung 6-42: Masterkurven aus den DMA-Messungen an Proben gefüllt mit Glaskugeln und einer Referenztemperatur von  $T_0=100\text{ °C}$ . Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=56,1\text{ }\mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=62,2\text{ }\mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=14,5\text{ }\mu\text{mol/g}$ .

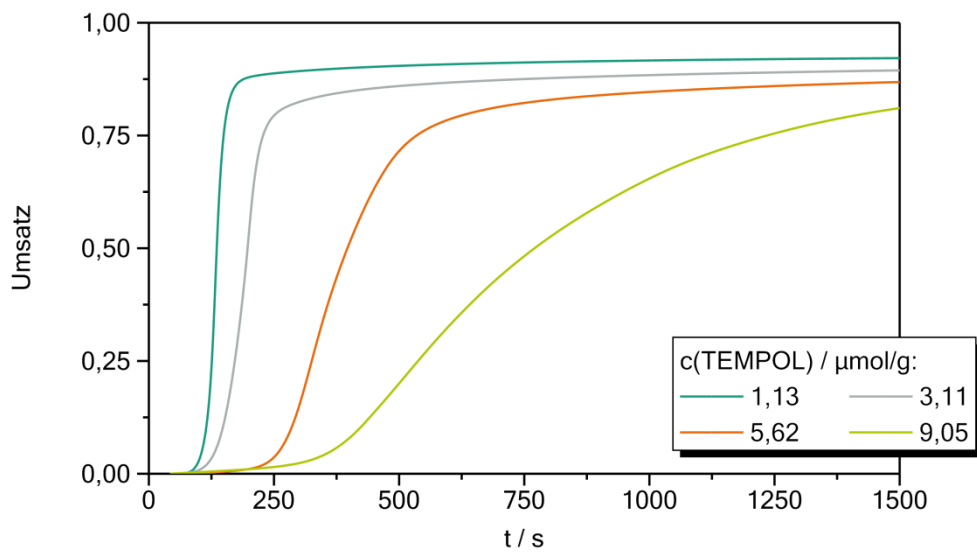


Abbildung 6-43: Umsatzzeitkurven aus DSC-Messungen bei einer Härtungstemperatur von 23 °C für verschiedene Inhibitor-konzentrationen. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=33,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=36,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})$  in der Legende.

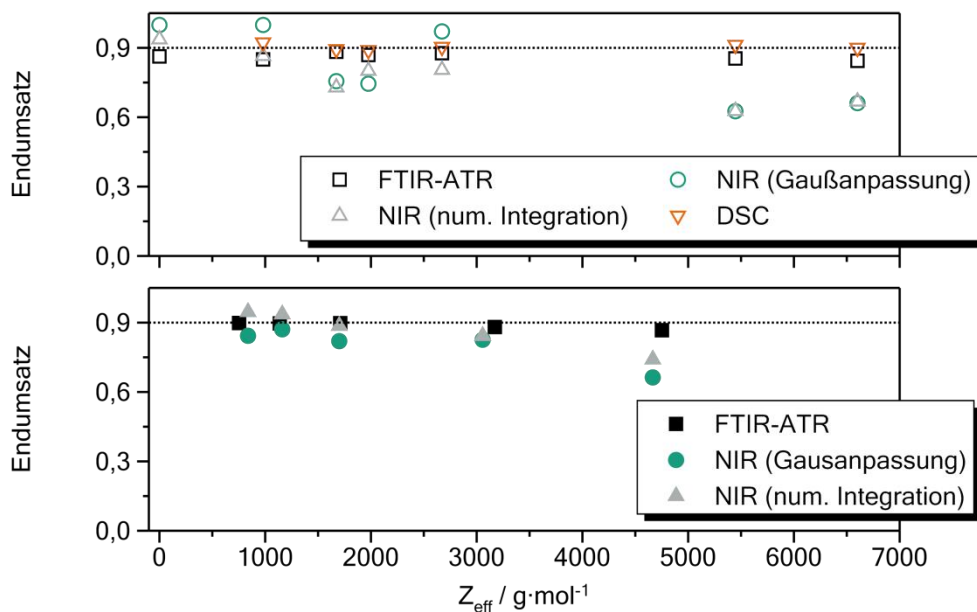


Abbildung 6-44: Vergleich der Endumsätze aus den verschiedenen Methoden für Reaktionsmischungen mit verschiedenen effektiven Inhibitor-konzentrationen gehärtet bei 23 °C. Im unteren Teil der Abbildung liegen die Konzentrationen der Reaktivzusätze bei  $c(\text{BPO})=59,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=62,6 \mu\text{mol/g}$  und im oberen Teil bei  $c(\text{BPO})=33,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=36,2 \mu\text{mol/g}$ . Zur Orientierung ist eine gestrichelte Linie bei einem Umsatz von 0,9 eingezeichnet.

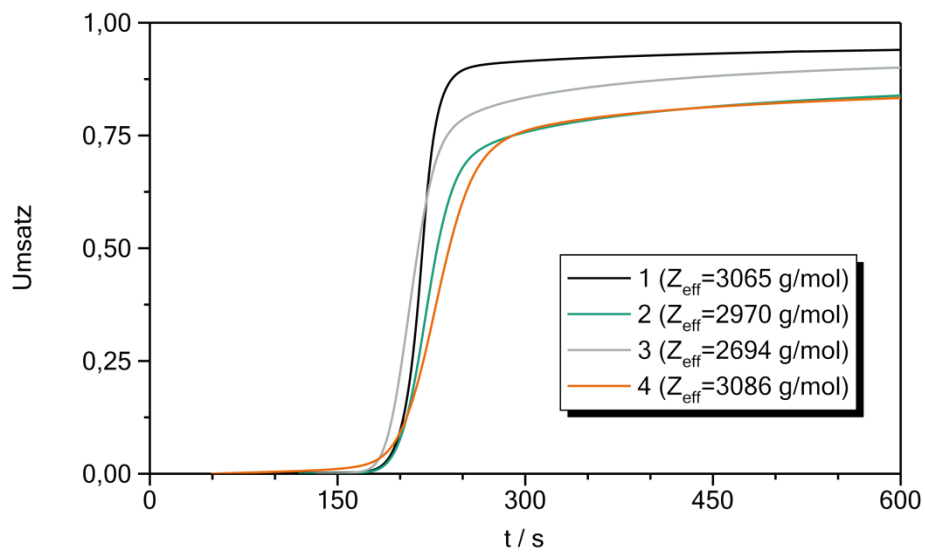


Abbildung 6-45: Umsatzzeitkurven aus DSC-Messungen für Reaktionsmischungen mit gleicher effektiven Inhibitor-Konzentration. Härting bei 23 °C. Die Konzentrationen der Zusammensetzungen sind in Tabelle 4-8.

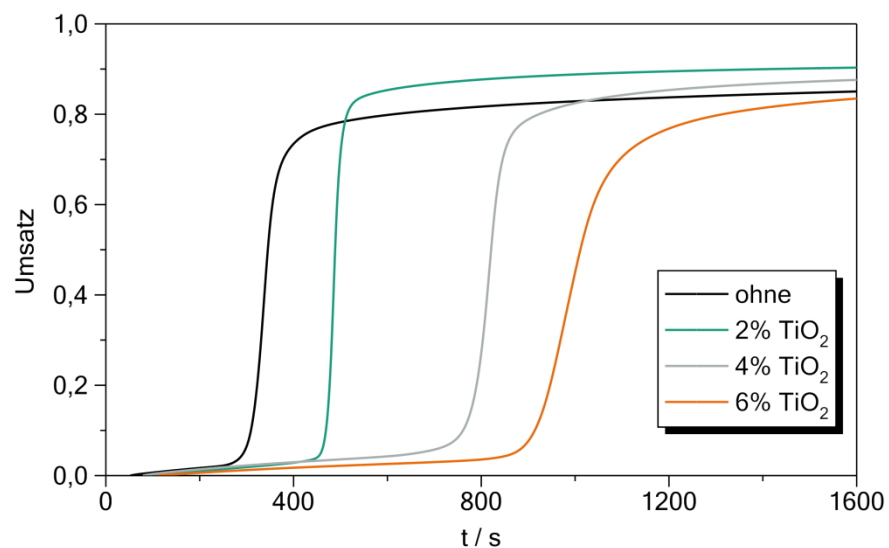


Abbildung 6-46: Umsatzzeitkurven aus den DSC-Messungen bei 23 °C für Reaktionsmischungen gefüllt mit Titandioxid. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO}) = 59,1 \text{ } \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT}) = 60,5 \text{ } \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL}) = 1,44 \text{ } \mu\text{mol/g}$ .

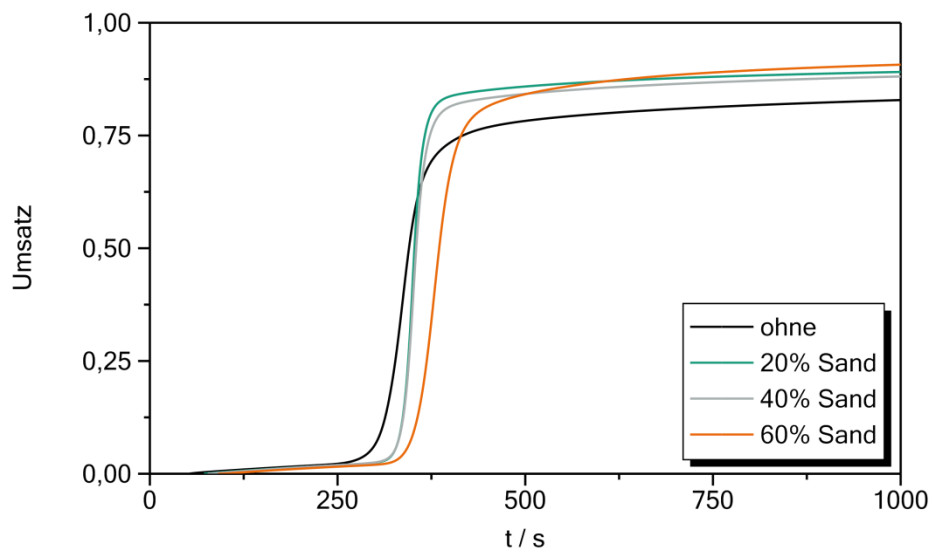


Abbildung 6-47: Umsatzzeitkurven aus den DSC-Messungen bei 23 °C für Reaktionsmischungen gefüllt mit Quarzsand. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=58,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,1 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,42 \mu\text{mol/g}$ .

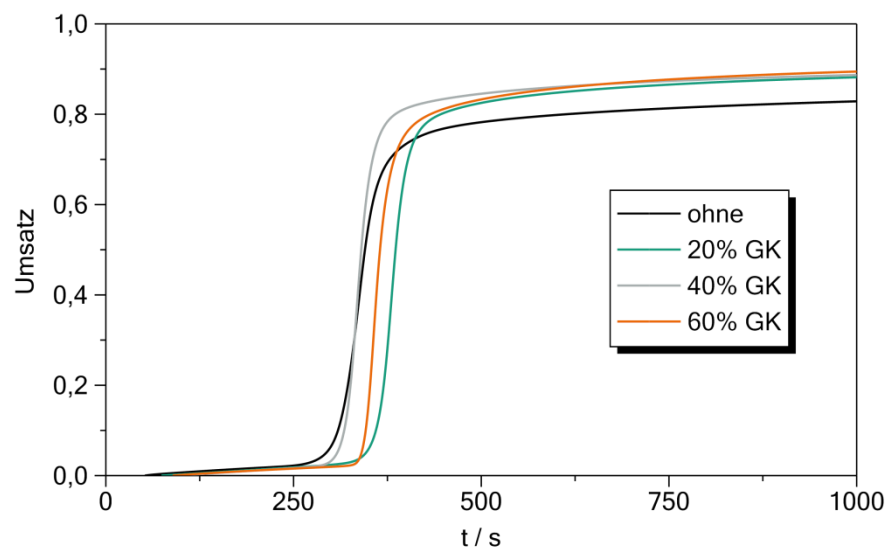


Abbildung 6-48: Umsatzzeitkurven aus den DSC-Messungen bei 23 °C für Reaktionsmischungen gefüllt mit Glaskugeln. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,0 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,44 \mu\text{mol/g}$ .

## 6.7. Ergänzende Abbildungen zur Simulation der Reaktionskinetik

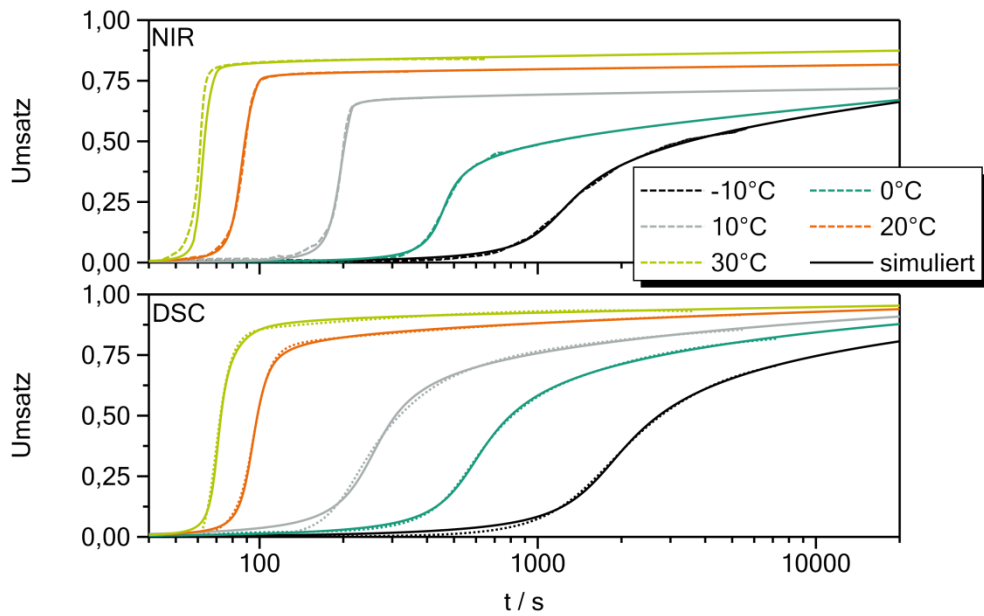


Abbildung 6-49: Isotherme Härtung verfolgt mit NIR-Spektroskopie (oben) und DSC (unten) bei verschiedenen Temperaturen. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=32,5 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,08 \mu\text{mol/g}$ . Zusätzlich die simulierte Kurven nach dem empirischen Modell mit freien Parametern.

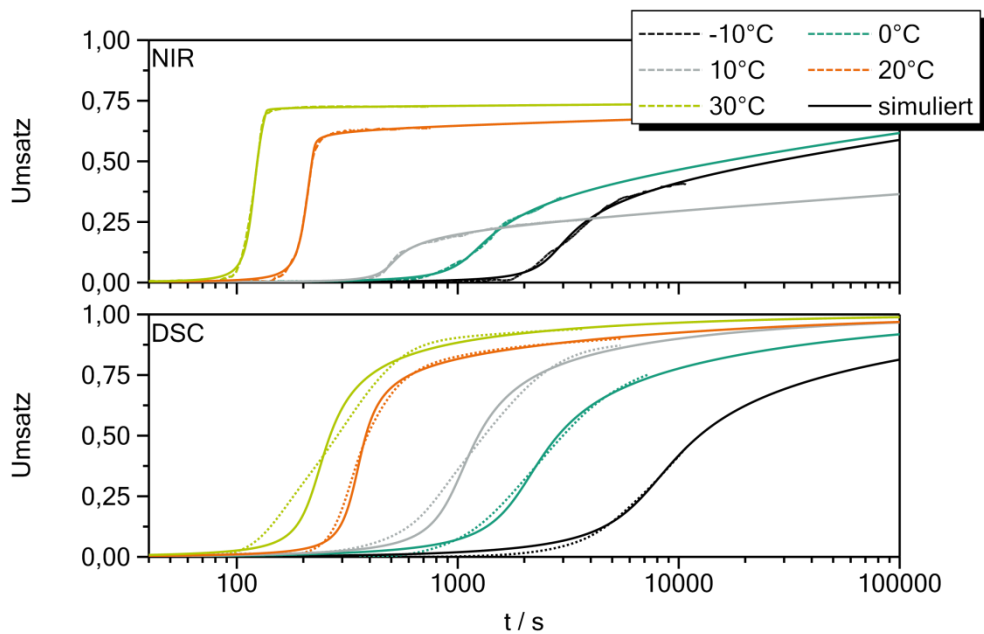


Abbildung 6-50: Isotherme Härtung verfolgt mit NIR-Spektroskopie (oben) und DSC (unten) bei verschiedenen Temperaturen. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=32,5 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=3,23 \mu\text{mol/g}$ . Zusätzlich die simulierte Kurven nach dem empirischen Modell mit freien Parametern.

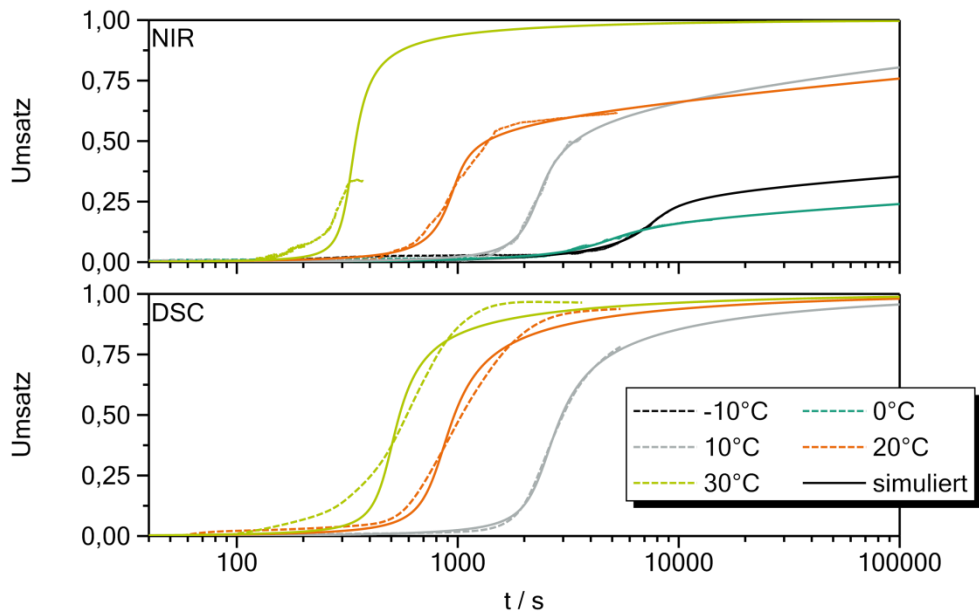


Abbildung 6-51: Isotherme Härtung verfolgt mit NIR-Spektroskopie (oben) und DSC (unten) bei verschiedenen Temperaturen. Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=31,9 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=32,5 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=8,91 \mu\text{mol/g}$ . Zusätzlich die simulierte Kurven nach dem empirischen Modell mit freien Parametern.

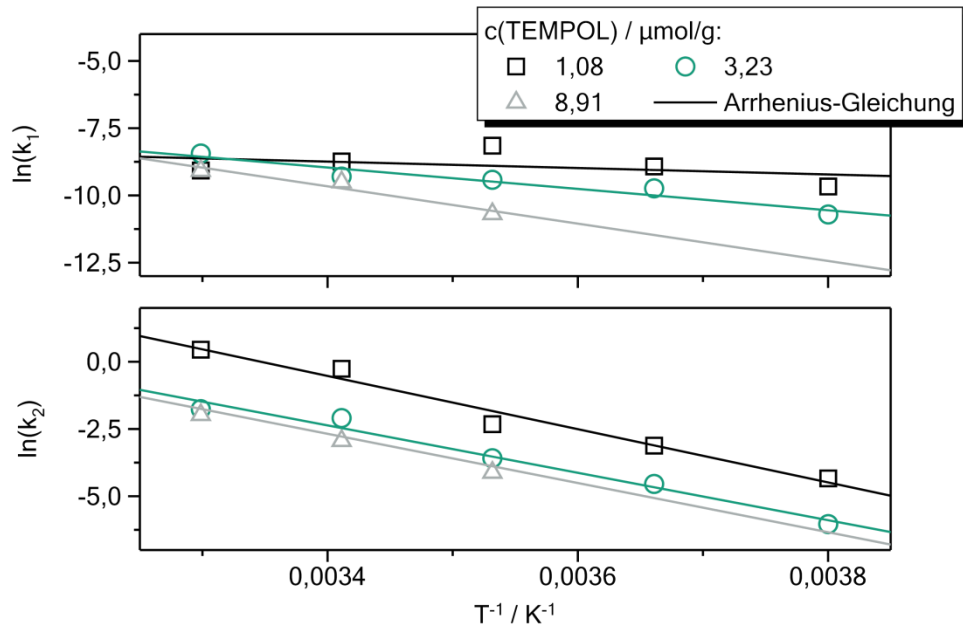


Abbildung 6-52: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  in Arrhenius-Darstellung aus den DSC-Daten mit der Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=31,85 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=32,45 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})$  in der Legende. Zusätzlich sind Geraden nach Arrhenius-Gleichungen eingezeichnet.

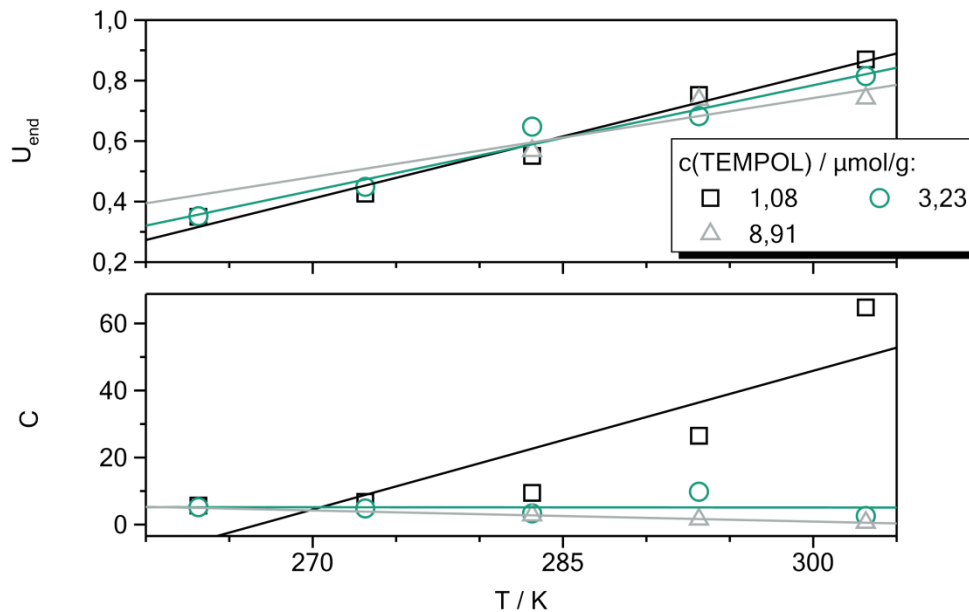


Abbildung 6-53: Temperaturabhängigkeit der Parameter für die Diffusionskontrolle  $C$  und  $U_{end}$  aus den DSC-Daten mit der Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=31,85 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=32,45 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})$  in der Legende. Zusätzlich sind Geraden nach Hüller<sup>[5, 26]</sup> eingezeichnet.

## 6.8. Ergänzende Abbildungen aus Ultraschall-Messungen

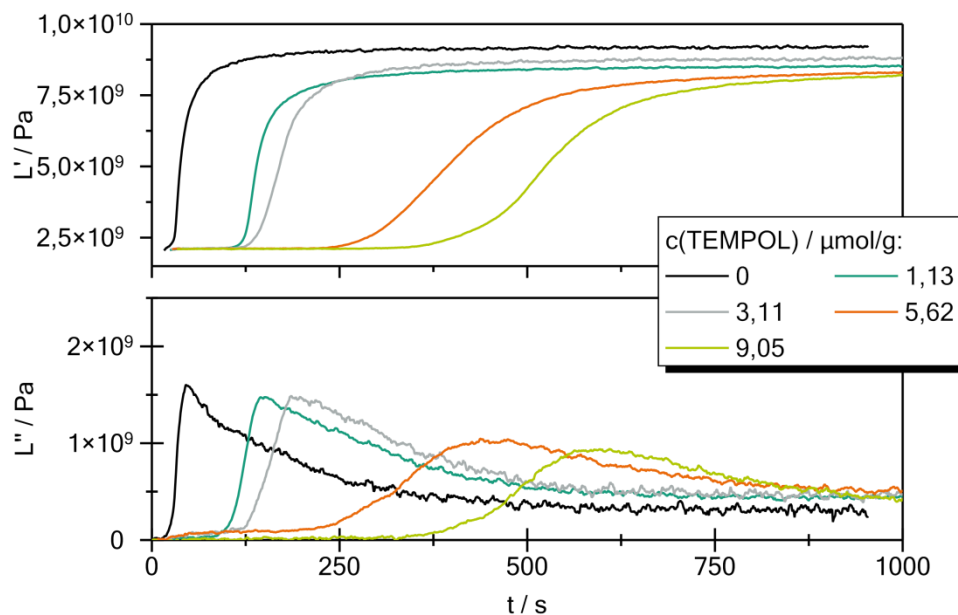


Abbildung 6-54: Verlauf des Longitudinalwellenmoduls (oben Speicher- und unten Verlustmodul) während der Härtung bei  $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$  für Zusammensetzungen mit verschiedener Inhibitorkonzentration aus den US-Messungen (8 MHz). Konzentrationen der Reaktivzusätze  $c(\text{BPO})=33,2 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{DMT})=36,2 \mu\text{mol/g}$ .

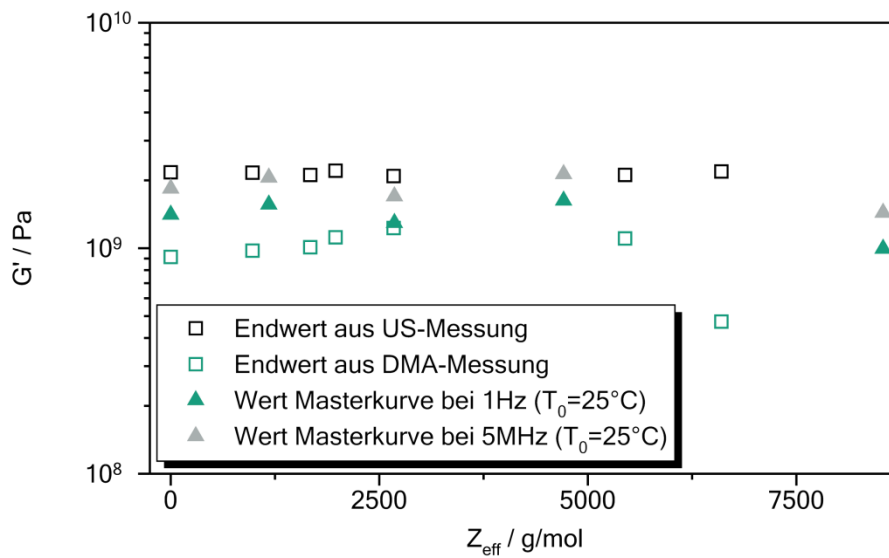


Abbildung 6-55: Vergleich der Schubmodulwerte für verschiedene Zusammensetzungen nach einer Härtung bei 23 °C aus den Ultraschall- (5 MHz) und DMA-Messungen (1 Hz) mit den Werten aus den konstruierten Masterkurven mit aus DMA-Messungen an gehärteten Zusammensetzungen (siehe Abschnitt 4.2.2).

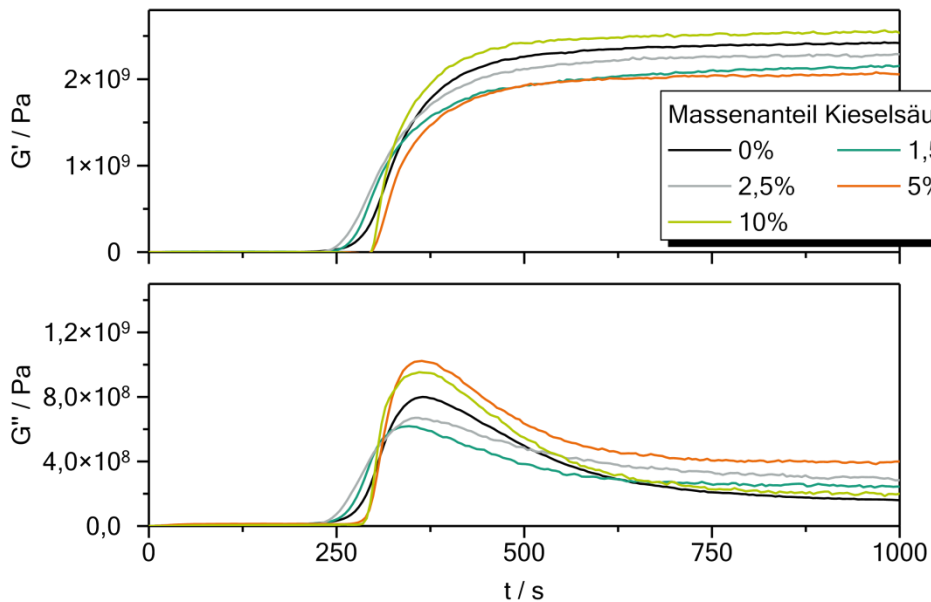


Abbildung 6-56: Zeitlicher Verlauf des Schubmoduls (oben Real- und unten Imaginärteil) für Reaktionsmischungen mit unterschiedlichen Massenanteil an pyrogener Kieselsäure aus den US-Messungen (5 MHz) während der Härtung bei 23 °C. Konzentrationen in den Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=58,8 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=59,8 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,43 \mu\text{mol/g}$ .



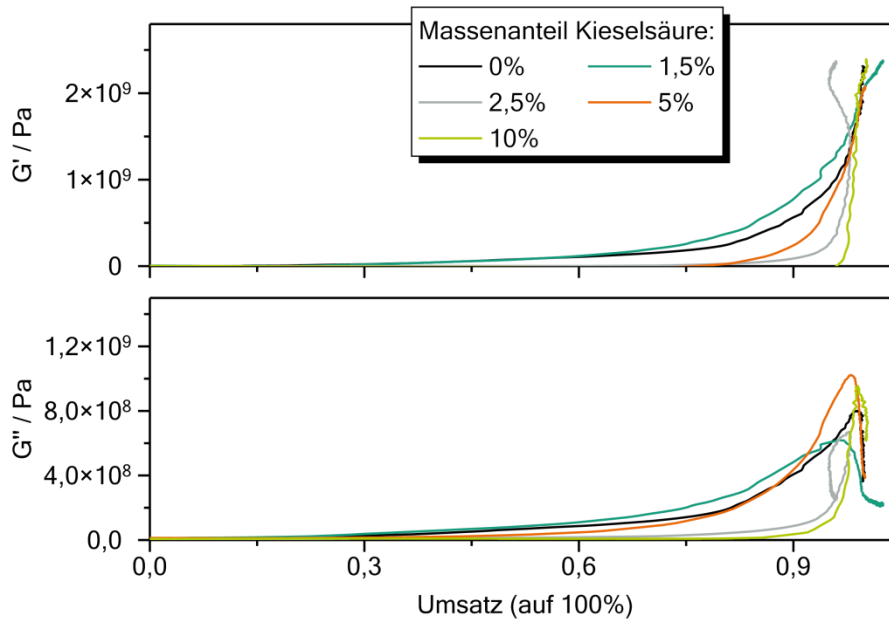


Abbildung 6-57: Schubmodul aus den US-Messungen (oben der Real- und unten der Imaginärteil) als Funktion des Umsatzes (NIR-Messungen, FTIR-ATR-korrigiert) für Reaktionsmischungen mit verschiedenen Massenanteilen an pyrogener Kieselsäure. Die Härtingstemperatur beträgt 23 °C und mit den Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=58,8 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=59,8 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,43 \mu\text{mol/g}$ .

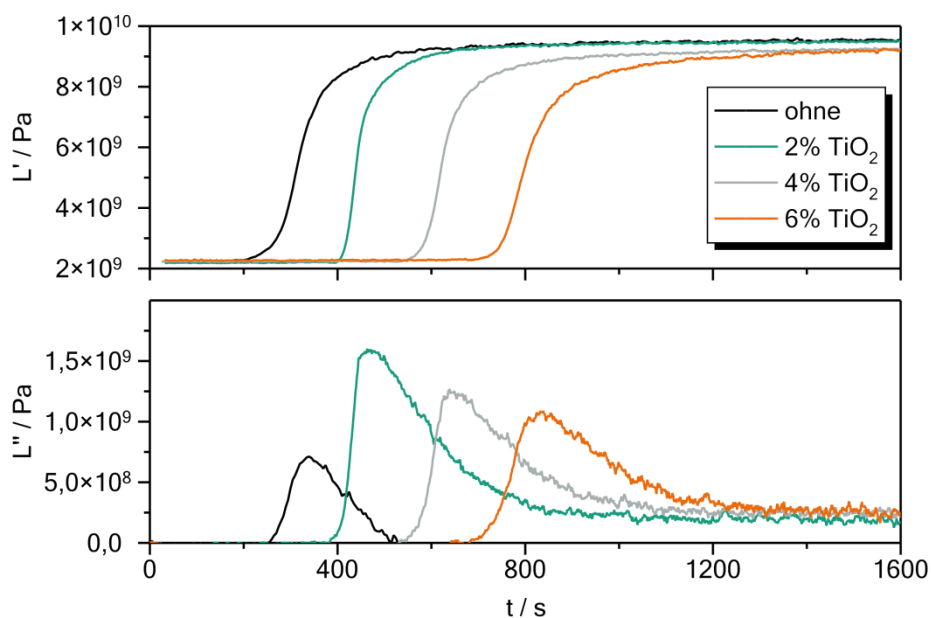


Abbildung 6-58: Verlauf des Longitudinalwellenmoduls (oben Speicher- und unten Verlustmodul) während der Härting bei 23 °C für Reaktionsmischungen mit verschiedenen Massenanteilen an Titandioxid als Füllstoff aus US-Messungen (8 MHz). Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=59,1 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,5 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,44 \mu\text{mol/g}$ .

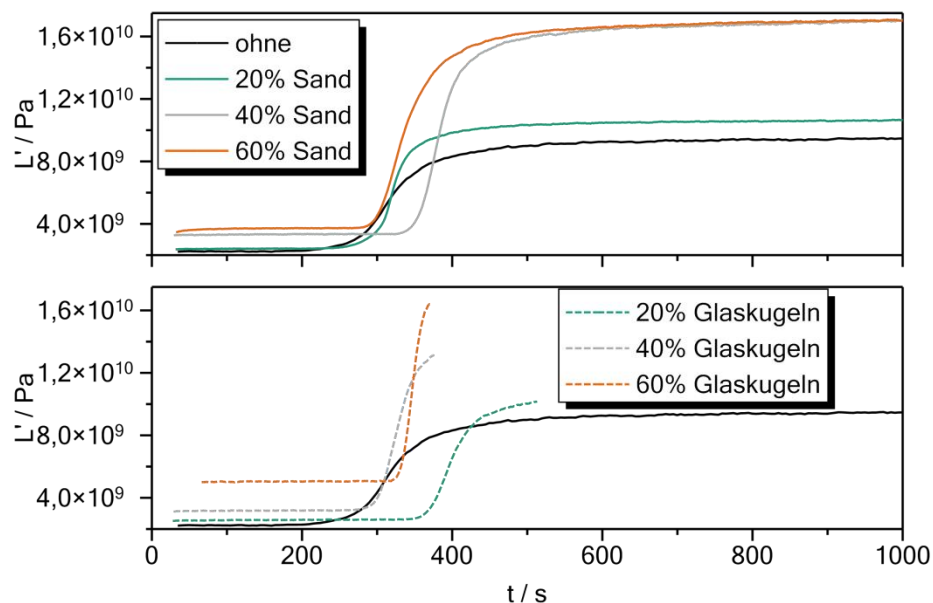


Abbildung 6-59: Verlauf des Longitudinalwellenmoduls (Speichermoduls) während der Härtung bei 23 °C für Reaktionsmischungen mit verschiedenen Massenanteilen an Quarzsand (oben) und Glaskugeln (unten) als Füllstoff aus US-Messungen (8 MHz). Konzentrationen der Reaktivzusätze:  $c(\text{BPO})=58,2 \mu\text{mol/g}$ ,  $c(\text{DMT})=60,1 \mu\text{mol/g}$  und  $c(\text{TEMPOL})=1,42 \mu\text{mol/g}$ .

## 6.9. Tabellen

Tabelle 6-12: Parameter aus den Kurvenanpassungen der HN- und VF-Funktion für gehärtete Proben mit verschiedenen Initiator-/Inhibitorkonzentrationen aus Abbildung 6-14 bis Abbildung 6-19.

	1T0	1T05	1T1	1T2	1T3	1T4
$Z_{eff}$	0 g/mol	443 g/mol	753 g/mol	1138 g/mol	1710 g/mol	3172 g/mol
$a_0$	$2,31 \cdot 10^{-10}$	$1,22 \cdot 10^{-9}$	$8,71 \cdot 10^{-10}$	$1,68 \cdot 10^{-8}$	$1,42 \cdot 10^{-8}$	$5,98 \cdot 10^{-8}$
$B / K$	1378,4	1343,1	1335,2	1024,8	1094,4	995,3
$T_{VF} / K$	312,4	309,7	311,1	317,9	313,3	313,9
$\tau_{HN} / s$	0,3290	0,0308	0,0391	0,0145	0,0173	0,0034
$\alpha$	0,575	0,539	0,530	0,532	0,545	0,506
$\gamma$	0,040	0,048	0,045	0,050	0,049	0,057
$G_0 / \text{Pa}$	$8,93 \cdot 10^6$	$7,569 \cdot 10^6$	$8,02 \cdot 10^6$	$7,47 \cdot 10^6$	$6,77 \cdot 10^6$	$5,75 \cdot 10^6$
$G_{\infty} / \text{Pa}$	$3,38 \cdot 10^9$	$3,28 \cdot 10^9$	$3,47 \cdot 10^9$	$3,32 \cdot 10^9$	$3,20 \cdot 10^9$	$2,68 \cdot 10^9$
$\tau_0 / s$	$4,69 \cdot 10^{-11}$	$2,00 \cdot 10^{-11}$	$1,78 \cdot 10^{-11}$	$1,27 \cdot 10^{-10}$	$1,97 \cdot 10^{-10}$	$1,73 \cdot 10^{-10}$
$C_1$	3,1	3,1	3,1	2,9	2,9	2,8
$C_2 / ^\circ\text{C}$	60,8	63,5	62,1	55,2	59,9	59,3

Tabelle 6-13: Parameter aus den Kurvenanpassungen der HN- und VF-Funktion für gehärtete Proben mit verschiedenen Initiator-/Inhibitorkonzentrationen aus Abbildung 6-20 bis Abbildung 6-25.

	1T5	2T0	2T05	2T3	2T4	2T6
$Z_{eff}$	4752 g/mol	0 g/mol	1176 g/mol	2681 g/mol	4709 g/mol	8539 g/mol
$a_0$	$3,76 \cdot 10^{-8}$	$4,65 \cdot 10^{-11}$	$2,58 \cdot 10^{-9}$	$1,95 \cdot 10^{-9}$	$9,60 \cdot 10^{-10}$	$3,52 \cdot 10^{-9}$
$B / K$	1154,6	1210,5	828,7	936,9	1080,0	1071,4
$T_{VF} / K$	306,3	323,6	334,0	328,8	323,2	319,6
$\tau_{HN} / s$	0,0007	8,2230	0,7032	0,4193	0,1861	0,0396
$\alpha$	0,482	0,625	0,5650	0,579	0,562	0,476
$\gamma$	0,059	0,042	0,05	0,053	0,054	0,038
$G_0 / Pa$	$2,61 \cdot 10^6$	$1,17 \cdot 10^7$	$1,17 \cdot 10^7$	$9,42 \cdot 10^6$	$1,08 \cdot 10^7$	$7,75 \cdot 10^6$
$G_\infty / Pa$	$1,42 \cdot 10^9$	$2,86 \cdot 10^9$	$3,19 \cdot 10^9$	$2,52 \cdot 10^9$	$3,17 \cdot 10^9$	$2,94 \cdot 10^9$
$\tau_0 / s$	$2,15 \cdot 10^{-11}$	$2,02 \cdot 10^{-10}$	$4,51 \cdot 10^{-10}$	$2,73 \cdot 10^{-10}$	$7,48 \cdot 10^{-11}$	$8,16 \cdot 10^{-11}$
$C_1$	2,8	3,2	3,1	3,1	3,1	3,0
$C_2 / ^\circ C$	66,9	49,6	39,2	44,3	49,9	53,6

Tabelle 6-14: Parameter aus den Kurvenanpassungen der HN- und VF-Funktion für gehärtete Proben mit verschiedenen Massenanteilen an  $TiO_2$ .

	2,5 % KS	2 % $TiO_2$	4 % $TiO_2$	6 % $TiO_2$
$a_0$	$1,36 \cdot 10^{-9}$	$2,23 \cdot 10^{-9}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$	$5,49 \cdot 10^{-9}$
$B / K$	1191,1	1184,1	1019,9	1054,5
$T_{VF} / K$	317,0	315,8	316,1	321,3
$\tau_{HN} / s$	0,0426	0,0154	0,0131	0,0087
$\alpha$	0,5216	0,5049	0,5283	0,4890
$\gamma$	0,0403	0,0636	0,0683	0,0663
$G_0 / Pa$	$7,399 \cdot 10^6$	$1,040 \cdot 10^7$	$9,923 \cdot 10^6$	$1,102 \cdot 10^7$
$G_\infty / Pa$	$2,860 \cdot 10^9$	$3,016 \cdot 10^9$	$2,684 \cdot 10^9$	$3,021 \cdot 10^9$
$\tau_0 / s$	$2,64 \cdot 10^{-11}$	$1,65 \cdot 10^{-11}$	$2,26 \cdot 10^{-10}$	$1,27 \cdot 10^{-11}$
$C_1$	3,1	3,0	2,9	3,0
$C_2 / ^\circ C$	56,2	57,3	57,1	51,8

Tabelle 6-15: Parameter aus den Kurvenanpassungen der HN- und VF-Funktion für gehärtete Proben mit verschiedenen Massenanteilen an Quarzsand bzw. Glaskugeln.

	20 % Sand	40 % Sand	60 % Sand	20 % GK	40 % GK	60 % GK
$a_0$	$6,38 \cdot 10^{-10}$	$3,00 \cdot 10^{-9}$	$3,44 \cdot 10^{-10}$	$2,94 \cdot 10^{-9}$	$4,43 \cdot 10^{-11}$	$6,50 \cdot 10^{-10}$
$B / K$	1233,0	1305,0	1534,6	1064,7	1513,6	1200,0
$T_{VF} / K$	316,7	306,5	308,9	321,7	313,3	319,7
$\tau_{HN} / s$	0,0726	0,0189	0,0052	0,0318	0,1325	0,0917
$\alpha$	0,565	0,524	0,491	0,543	0,561	0,509
$\gamma$	0,057	0,067	0,096	0,060	0,073	0,090
$G_0 / Pa$	$1,27 \cdot 10^7$	$2,45 \cdot 10^7$	$5,66 \cdot 10^7$	$1,01 \cdot 10^7$	$2,96 \cdot 10^7$	$4,28 \cdot 10^7$
$G_\infty / Pa$	$3,76 \cdot 10^9$	$5,31 \cdot 10^9$	$7,06 \cdot 10^9$	$3,02 \cdot 10^9$	$5,06 \cdot 10^9$	$6,06 \cdot 10^9$
$\tau_0 / s$	$2,42 \cdot 10^{-11}$	$5,92 \cdot 10^{-11}$	$2,22 \cdot 10^{-13}$	$3,28 \cdot 10^{-11}$	$1,37 \cdot 10^{-12}$	$1,62 \cdot 10^{-11}$
$C_1$	3,1	3,0	3,2	3,0	3,2	3,1
$C_2 / ^\circ C$	56,5	66,7	64,3	51,5	59,8	53,4

Tabelle 6-16: Arrheniusparameter für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  aus den DSC-Daten mit der Zusammensetzung: c(BPO)=31,85  $\mu\text{mol/g}$ , c(DMT)=32,45  $\mu\text{mol/g}$ .

c(TEMPOL) $\mu\text{mol/g}$	$k_{1,0} / s^{-1}$	$\Delta E_{A,1} /$ kJ/mol	$k_{2,0} / s^{-1}$	$\Delta E_{A,2} /$ kJ/mol
1,08	0,01	9,94	$2,41 \cdot 10^{14}$	82,28
3,23	95,44	33,06	$9,69 \cdot 10^{11}$	73,28
8,91	1121300,8	57,69	$2,23 \cdot 10^{12}$	76,57

Tabelle 6-17: Ermittelte Parameter für die temperaturabhängige Diffusionskontrolle aus den NIR-Daten mit der Zusammensetzung: c(BPO)=31,85  $\mu\text{mol/g}$ , c(DMT)=32,45  $\mu\text{mol/g}$ .

c(TEMPOL) $\mu\text{mol/g}$	$a_c$	$b_c$	$a_{U_{\text{end}}}$	$b_{U_{\text{end}}}$
1,08	-367,94	1,379	-3,289	0,0137
3,23	5,88	-0,0026	-2,695	0,0116
8,91	33,99	-0,11	-1,868	0,0087

---

## 7. Literatur

---

- [1] R. P. Gieler, A. Dimmig-Osburg, *Kunststoffe für den Bautenschutz und die Betoninstandsetzung*, Birkhäuser Basel, **2006**, ISBN: 978-3-7643-7372-6.
- [2] R. Benedix, *Bauchemie*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2011**, ISBN: 978-3-8348-9944-6.
- [3] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie : Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, 4., überarb. und erw. Aufl. ed., Birkhäuser Basel, Basel, **2010**, ISBN: 3764388919 (Sekundärausgabe).
- [4] A. Zoller, D. Gigmes, Y. Guillaneuf, *Polymer Chemistry* **2015**, 6, 5719, Doi: 10.1039/C5PY00229J.
- [5] G. Hülдер, *Zur Aushärtung kalthärtender Reaktionsharzsysteme für tragende Anwendungen im Bauwesen*, Dissertation, Uni Erlangen-Nürnberg **2008**.
- [6] F. Achereiner, *Verbesserung von Adhäsionseigenschaften verschiedener Polymerwerkstoffe durch Gasphasenfluorierung*, Dissertation, Uni Erlangen-Nürnberg **2009**.
- [7] K. K. Schadt, *Neue Matrixmaterialien für die chemische Befestigungstechnik auf Basis von Polyethylenimin/Acrylat-Netzwerken und Polymerzement*, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg **2014**.
- [8] G. Habenicht, *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, **2009**, pp. 15, ISBN: 978-3-540-85266-7.
- [9] B. Vazquez, S. Deb, W. Bonfield, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **1997**, 8, 455, Doi: 10.1023/A:1018565807727.
- [10] W. Reidt, *Methacrylat-Reaktionsharze: rasche Härtungssysteme für Problemlösungen im Bauwesen*, Expert-Verlag, **1998**, ISBN: 9783816913238.
- [11] M. Wenzel, *Spannungsbildung und Relaxationsverhalten bei der Aushärtung von Epoxidharzen*, Dissertation, TU Darmstadt **2005**.
- [12] B. Vazquez, C. Elvira, J. San Roman, B. Levenfeld, *Polymer* **1997**, 38, 4365, Doi: 10.1016/S0032-3861(96)01014-2.
- [13] J. Lal, R. Green, *Journal of Polymer Science* **1955**, 17, 403, Doi: 10.1002/pol.1955.120178508.
- [14] I. D. Sideridou, D. S. Achilias, O. Karava, *Macromolecules* **2006**, 39, 2072, Doi: 10.1021/ma0521351.
- [15] K. Studer, P. T. Nguyen, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, *Progress in Organic Coatings* **2005**, 54, 230, Doi: 10.1016/j.porgcoat.2005.06.011.
- [16] T.-Y. Kwon, R. Bagheri, Y. K. Kim, K.-H. Kim, M. F. Burrow, *Journal of Investigative and Clinical Dentistry* **2012**, 3, 3, Doi: 10.1111/j.2041-1626.2012.00114.x.
- [17] L. B. Levy, *Plant/Operations Progress* **1987**, 6, 188, Doi: 10.1002/prsb.720060408.
- [18] L. Valgimigli, R. Amorati, S. Petrucci, G. F. Pedulli, D. Hu, J. J. Hanthorn, D. A. Pratt, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 8348, Doi: 10.1002/anie.200903360.
- [19] J. Chateaneuf, J. Luszyk, K. U. Ingold, *The Journal of Organic Chemistry* **1988**, 53, 1629, Doi: 10.1021/jo00243a007.
- [20] W. G. Skene, J. C. Scaiano, N. A. Listigovers, P. M. Kazmaier, M. K. Georges, *Macromolecules* **2000**, 33, 5065, Doi: 10.1021/ma991753c.
- [21] R. P. N. Veregin, M. K. Georges, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, 26, 5316, Doi: 10.1021/ma00072a007.
- [22] P. W. Atkins, J. de Paula, M. Bär, A. Schleitzer, C. Heinisch, *Physikalische Chemie*, Wiley, **2006**, ISBN: 9783527315468.
- [23] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1970**, 8, 1357, Doi: 10.1002/pol.1970.150080605.
- [24] M. R. Kamal, S. Sourour, *Polymer Engineering & Science* **1973**, 13, 59, Doi: 10.1002/pen.760130110.

- 
- [25] S. Sourour, M. R. Kamal, *Thermochimica Acta* **1976**, 14, 41, Doi: 10.1016/0040-6031(76)80056-1.
- [26] G. Hülдер, *Zeitschrift Kunststofftechnik* **2010**, 3, 113.
- [27] U. Khanna, M. Chanda, *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 49, 319, Doi: 10.1002/app.1993.070490212.
- [28] M. R. Kamal, M. E. Ryan, *Polymer Engineering & Science* **1980**, 20, 859, Doi: 10.1002/pen.760201305.
- [29] C.-M. Lin, C.-I. Weng, C.-T. Ho, *Polymer Engineering & Science* **2000**, 40, 290, Doi: 10.1002/pen.11162.
- [30] D. S. Achilias, I. D. Sideridou, *Macromolecules* **2004**, 37, 4254, Doi: 10.1021/ma049803n.
- [31] M. Wen, A. V. McCormick, *Macromolecules* **2000**, 33, 9247, Doi: 10.1021/ma0003351.
- [32] J. S. Young, C. N. Bowman, *Macromolecules* **1999**, 32, 6073, Doi: 10.1021/ma9902955.
- [33] D. S. Achilias, C. Kiparissides, *Macromolecules* **1992**, 25, 3739, Doi: 10.1021/ma00040a021.
- [34] S. Zhu, Y. Tian, A. E. Hamielec, D. R. Eaton, *Macromolecules* **1990**, 23, 1144, Doi: 10.1021/ma00206a037.
- [35] E. Rabinowitch, *Transactions of the Faraday Society* **1937**, 33, 1225, Doi: 10.1039/TF9373301225.
- [36] G. Korolev, M. Mogilevich, *Three-Dimensional Free-Radical Polymerization*, Springer Berlin Heidelberg, **2009**, pp. 33, ISBN: 978-3-540-87566-6.
- [37] D. L. Kurdikar, N. A. Peppas, *Macromolecules* **1994**, 27, 4084, Doi: 10.1021/ma00093a009.
- [38] M. D. Goodner, C. N. Bowman, *Macromolecules* **1999**, 32, 6552, Doi: 10.1021/ma9901947.
- [39] D. Dendukuri, P. Panda, R. Haghgooe, J. M. Kim, T. A. Hatton, P. S. Doyle, *Macromolecules* **2008**, 41, 8547, Doi: 10.1021/ma801219w.
- [40] D. Lellinger, D. Tenzer, I. Alig, *Thermosets - From Monomers to Components* **2015**, 125, ISBN: 978-3-00-050554-6.
- [41] G. R. Strobl, *The Physics of Polymers : Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, Third Revised and Expanded Edition ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, ISBN: 3540684115 (Sekundärausgabe).
- [42] F. Kohlrausch, *Annalen der Physik* **1863**, 195, 337, Doi: 10.1002/andp.18631950702.
- [43] G. Williams, D. C. Watts, S. B. Dev, A. M. North, *Transactions of the Faraday Society* **1971**, 67, 1323, Doi: 10.1039/TF9716701323.
- [44] S. Havriliak, S. Negami, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1966**, 14, 99, Doi: 10.1002/polc.5070140111.
- [45] S. Havriliak, S. Negami, *Polymer* **1967**, 8, 161, Doi: 10.1016/0032-3861(67)90021-3.
- [46] R. Wipf, *Einfluss von Polymeren auf Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen, untersucht mit dielektrischer Spektroskopie*, Dissertation, TU Darmstadt **2010**.
- [47] F. Kremer, A. Schönhals, *Broadband dielectric spectroscopy*, Springer, Berlin Heidelberg New York, **2005**, ISBN: 3540434070.
- [48] A. T. DiBenedetto, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1987**, 25, 1949, Doi: 10.1002/polb.1987.090250914.
- [49] J. P. Pascault, R. J. J. Williams, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1990**, 28, 85, Doi: 10.1002/polb.1990.090280107.
- [50] F. Y. C. Boey, W. Qiang, *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 78, 511, Doi: 10.1002/1097-4628(20001017)78:3<511::AID-APP50>3.0.CO;2-A.
- [51] I. Alig, P. A. M. Steeman, D. Lellinger, A. A. Dias, D. Wienke, *Progress in Organic Coatings* **2006**, 55, 88, Doi: 10.1016/j.porgcoat.2005.08.007.



- 
- [52] S. Agarwal, *In Situ Monitoring of UV-Curing Kinetics of Acrylate Coatings by Combined Ultrasound Reflectometry and Near-Infrared Spectroscopy*, Dissertation, TU Darmstadt **2011**.
- [53] Copyright © 2014 ADCHEM GmbH, <http://www.adchem.de/produkte.html>, 06.07.2016.
- [54] F. A. Streiff, *Mischen und Rühren*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**, pp. 197, ISBN: 9783527603367.
- [55] X. Fernandez-Francos, S. G. Kazarian, X. Ramis, A. Serra, *Applied spectroscopy* **2013**, 67, 1427, Doi: 10.1366/13-07169.
- [56] J. W. Stansbury, S. H. Dickens, *Dental Materials* **2001**, 17, 71, Doi: 10.1016/S0109-5641(00)00062-2.
- [57] K. Demirelli, M. F. Coşkun, E. Kaya, M. Coşkun, *Polymer Degradation and Stability* **2002**, 78, 333, Doi: 10.1016/S0141-3910(02)00182-9.
- [58] D. S. Achilias, M. M. Karabela, I. D. Sideridou, *Thermochimica Acta* **2008**, 472, 74, Doi: 10.1016/j.tca.2008.02.004.
- [59] K. Horie, I. Mita, H. Kambe, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1968**, 6, 2663, Doi: 10.1002/pol.1968.150060921.
- [60] J. E. Moore, *Chemistry & Properties of Crosslinked Polymers*, Academic Press, **1977**, pp. 535, ISBN: 978-0-12-432250-9.
- [61] I. Alig, D. Lellinger, D. Tenzer, *Monitoring Schnellhärtender, hochgefüllter Harzsysteme*, Fraunhofer LBF (Darmstadt), **2016**.
- [62] Dirk Lellinger, <http://altaxo.sourceforge.net/wiki/index.php/Altaxo>, 21.02.2017.
- [63] I. Alig, M. Rehahn, *Prüfung von dünnen Klebeschichten und Lacken mittels Ultraschalltransversalwellen*, Deutsches Kunststoffinstitut (Darmstadt), **1998**.
- [64] I. Alig, *Ultraschallverfahren zur zeit- und temperaturabhängigen Messung der mechanischen Moduln von Lacken und Klebstoffen*, Deutsches Kunststoffinstitut (Darmstadt), **2003**.
- [65] H. Oehler, *Ultraschalluntersuchungen zu Verfestigungsmodellen von zementären Systemen mit longitudinalen und transversalen Wellen*, Diplomarbeit, TU Darmstadt **2001**.
- [66] I. Alig, H. Oehler, D. Lellinger, S. Tadjbach, *Progress in Organic Coatings* **2007**, 58, 200, Doi: 10.1016/j.porgcoat.2006.08.026.
- [67] I. Alig, K. Nancke, G. P. Johari, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1994**, 32, 1465, Doi: 10.1002/polb.1994.090320818.
- [68] I. E. Ruyter, *Acta Odontologica Scandinavica* **1981**, 39, 27, Doi: doi:10.3109/00016358109162255.
- [69] P. K. Vallittu, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **1997**, 8, 489, Doi: 10.1023/A:1018578210453.
- [70] B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer Berlin Heidelberg, **2005**, ISBN: 9783540263609.
- [71] K. Źamojć, W. Wicz, B. Zaborowski, D. Jacewicz, L. Chmurzyński, *Journal of Fluorescence* **2014**, 24, 713, Doi: 10.1007/s10895-013-1342-3.
- [72] A. Gupta, S. Singh, N. G. Kotla, T. J. Webster, *International journal of nanomedicine* **2015**, 10, 171, Doi: 10.2147/IJN.S70449.
- [73] M. A. Shatalebi, M. Roostaei, *Jundishapur J Nat Pharm Prod* **2015**, 10, e16229, Doi: 10.17795/jjnpp-16229.
- [74] M. Qamar, M. Muneer, D. Bahnemann, *Research on Chemical Intermediates* **2005**, 31, 807, Doi: 10.1163/156856705774576164.
- [75] T. Salthammer, F. Fuhrmann, *Environmental Science & Technology* **2007**, 41, 6573, Doi: 10.1021/es070057m.
- [76] X. Ni, J. Ye, C. Dong, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, 181, 19, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.10.021>.

- 
- [77] C. W. Gear, L. R. Petzold, *SIAM Journal on Numerical Analysis* **1984**, 21, 716, Doi: 10.1137/0721048.
- [78] © 2009 Jose Antonio De Santiago-Castillo, [www.DotNumerics.com](http://www.DotNumerics.com), 25.04.2017.
- [79] Copyright © 2016 Scilab Enterprises <http://www.scilab.org/>, 25.04.2017.
- [80] C. N. Bowman, N. A. Peppas, *Macromolecules* **1991**, 24, 1914, Doi: 10.1021/ma00008a032.
- [81] C. Decker, A. D. Jenkins, *Macromolecules* **1985**, 18, 1241, Doi: 10.1021/ma00148a034.
- [82] V. G. V. Schulz, G. Henrici, *Die Makromolekulare Chemie* **1956**, 18, 437, Doi: 10.1002/macp.1956.020180139.
- [83] K. Taki, Y. Watanabe, H. Ito, M. Ohshima, *Macromolecules* **2014**, 47, 1906, Doi: 10.1021/ma402437q.
- [84] G. W. Burton, K. U. Ingold, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103, 6472, Doi: 10.1021/ja00411a035.
- [85] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Die Makromolekulare Chemie* **1957**, 24, 64, Doi: 10.1002/macp.1957.020240104.
- [86] S. C. Ligon, B. Husar, H. Wutzel, R. Holman, R. Liska, *Chemical reviews* **2014**, 114, 557, Doi: 10.1021/cr3005197.



---

## Abkürzungsverzeichnis

---


2K	Zweikomponenten
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
ARES	„Advanced Rheometric Expansion System“
BPO	Benzoylperoxid
DMA	Dynamisch Mechanische Analyse
DMT	N,N-Dimethyl-p-toluidin
DRS	Dielektrische Relaxationsspektroskopie
DSC	„differential scanning calorimetry“, dynamische Differenzkalorimetrie
FTIR-Spektroskopie	Fourier Transformation Infrarot-Spektroskopie
GK	Glaskugeln
GPC	Gelpermeationschromatographie
HEMATMDI	bifunktionelles Urethandimethacrylat
HN	Havriliak-Negami
HPLC	„high performance liquid chromatography“, Hochleistungs- flüssigkeitschromatographie
HPMA	Hydroxypropylmethacrylat
KS	Pyrogene Kieselsäure
MA	Methacrylat
MMA	Methylmethacrylat
NIR	Nahinfrarot
PMMA	Polymethylmethacrylat
QS	Quarzsand
RI-Detektor	Brechungsindexdetektor
TEMPOL	4-Hydroxy-TEMPO
TGA	Thermogravimetrie
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
US	Ultraschall
VF	Vogel-Fulcher
WLF	Williams-Landel-Ferry

---

## Formelsymbole und Konstanten

---

$A$	Fläche	
$a_T$	Verschiebungsfaktor	
$C$	Kapazität	[F]
$C_1$	WLF-Parameter	[K]
$C_2$	WLF-Parameter	[K]
$c$	Konzentration	[mol/g]
$D$	Diffusionskoeffizient	[m <sup>2</sup> /s]
$E_A$	Aktivierungsenergie	[kJ/mol]
$G$	Schubmodul	[Pa]
$f$	Frequenz	[Hz]
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie	[kJ/mol]
$k$	Geschwindigkeitskonstante	[g/(mol·s)]
$M$	molare Masse	[g/mol]
$m$	Masse	[g]
$Q$	Wärmemenge	[J]
$t$	Zeit	[s]
$T$	Temperatur	[K]
$U$	Umsatz	
$V_f$	freier Volumenanteil	
$Z_{eff}$	effektive Inhibitorkonzentration	[g/mol]
$\alpha$	Havriliak-Negami-Breiteparameter	
$\gamma$	Havriliak-Negami-Asymmetrieparameter	
$\varepsilon$	Permittivität	
$\lambda$	Parameter in DiBenedetto-Gleichung	
$\sigma$	Leitfähigkeit	[S/m]
$\tau$	Relaxationszeit	[s]
$\omega$	Kreisfrequenz	[1/s]
$\varepsilon_0$	Elektrische Feldkonstante	$8,854187817 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{s}/(\text{V} \cdot \text{m})$
$R$	Universelle Gaskonstante	$8,3144598 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
$N_A$	Avogadro Konstante	$6,022140857 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$



---

Dominik Tenzer  
Hauberrisserstr, 39  
65189 Wiesbaden

den 16.03.2018

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

---

Dominik Tenzer

---

Dominik Tenzer  
Hauberrisserstr, 39  
65189 Wiesbaden

den 16.03.2018

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

---

Dominik Tenzer

---

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name, Vorname:	Tenzer, Dominik
Geburtsdatum und -ort:	07.02.1988, Bensheim
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

## Studium

01/2017-10/2017	Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit & Systemzuverlässigkeit (LBF) <b>Dissertation</b> auf dem Thema: „Härtungskinetik von zweikomponenten Methacrylatharzen mit Inhibitoren: Reaktionsverfolgung und Simulation“
05/2013-11/2013	Technische Universität Darmstadt, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. Claus <b>Masterarbeit</b> auf dem Thema: „Kinetische Untersuchungen der Hydroformylierung von 1-Buten an Rhodium-basierten SILP-Katalysatoren“
10/2011-11/2013	Technische Universität Darmstadt <b>Masterstudium der Chemie</b> mit dem Schwerpunkt Technische Chemie sowie den Hauptfächern Makromolekulare Chemie und Physikalische Chemie
08/2011-10/2011	Technische Universität Darmstadt, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. Claus <b>Bachelorarbeit</b> auf dem Thema: „Darstellung von Dimethylcarbonat aus Methanol und Kohlenstoffdioxid an Cer-basierten Katalysatoren“
10/2008-10/2011	Technische Universität Darmstadt <b>Bachelorstudium der Chemie</b>

## Schule

08/1998-07/2007	Goethe-Gymnasium Bensheim, Hessen Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
-----------------	---

---

Dominik Tenzer